

Untersuchungen an Cyclohexan-d₁₂ mittels
Differentialthermoanalyse (DTA) sowie
dilatometrische Messungen an
2,3-Dimethylbutan bei tiefen Temperaturen
und hohen Drücken

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades
eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Lothar Schulte
aus Dortmund

Bochum, April 1989



**Untersuchungen an Cyclohexan-d₁₂ mittels
Differentialthermoanalyse (DTA) sowie
dilatometrische Messungen an
2,3-Dimethylbutan bei tiefen Temperaturen
und hohen Drücken**

DISSERTATION

**zur Erlangung des Grades
eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum**

**vorgelegt von
Lothar Schulte
aus Dortmund**

Bochum, April 1989

Untersuchungen an Cyclohexan- d_{12} mittels
Differentialthermoanalyse (DTA) sowie
dilatometrische Messungen an
2,3-Dimethylbutan bei tiefen Temperaturen
und hohen Drücken

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades
eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

Tag der mündlichen Prüfung: 2. Mai 1989

Referent: Prof. Dr. A. Würflinger

Korreferent: Prof. Dr. G. M. Schneider

Bochum, April 1989

INHALTSVERZEICHNIS

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung	1
2	Historische der STA und Entwicklung der Staatsidee	2
3	STA-Messungen	3
4	STA-Struktur	4
5.1	Strukturformen der Apparate	5
5.2	Der Apparat	5
6.1	Strukturformen, Strukturformen	6
6.2	Struktur	6
7.1	Der Gesamtapparat	7
7.2	Struktur	7
8.1	Struktur	8
8.2	Struktur	8
9.1	Struktur	9
9.2	Struktur	9
10.1	Struktur	10
10.2	Struktur	10
11.1	Struktur	11
11.2	Struktur	11
12.1	Struktur	12
12.2	Struktur	12
13.1	Struktur	13
13.2	Struktur	13
14.1	Struktur	14
14.2	Struktur	14

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung

1	Einleitung	1
2	Meßprinzip der DTA und Auswertung der Messungen	6
3	DTA-Messungen	8
3.1	DTA-Apparatur	8
3.1.1	Gesamtaufbau der Apparatur	8
3.2.1	Der Autoklav	10
3.2.2	Druckmedium, Druckerzeugung	13
3.2.3	Meßzellen	16
3.2.4	Der Temperiermantel	19
3.2.5.1	Abkühlen	20
3.2.5.2	Aufheizen	20
3.2.6	Temperaturregistrierung	21
3.3	Auswertung der DTA-Peaks	23
3.3.1	Kalibrierung der Thermoelemente	26
3.4	Meßprogramm	30
3.4.1	Reinheitskontrollen	30

3.4.2	Phasenverhalten von C_6H_{12}	34
3.4.3	Phasenverhalten von C_6D_{12}	35
3.4.3.1	Phasenverhalten von C_6D_{12} bei 0.1 MPa	35
3.4.3.2	Phasenverhalten von C_6D_{12} unter Druck	39
3.4.3.3	Thermodynamische Ergebnisse	48
3.5	C_6D_{12}/C_6H_{12} -Mischungen	50
3.5.1	Herstellung der Mischungen	50
3.5.2	Phasenverhalten von C_6D_{12}/C_6H_{12} - Mischungen	51
3.5.3	Diskussion der Ergebnisse	57
3.6	Fehlerabschätzung	60
4	p-V-T-Apparatur	61
4.1	Gesamtaufbau der Apparatur	61
4.2.1	Der Autoklav	64
4.2.2	Die Meßzelle	66
4.2.3	Registrierung der Volumenänderung der Meßsubstanz	69
4.2.4	Der Temperiermantel	69
4.2.5	Temperaturmessung und Kontrolle	74
4.2.6	Druckmedium, Druckmessung	75

4.3	Durchführung der Messungen	75
4.3.1	Vorbereiten der Apparatur	75
4.3.2	Meßablauf	78
4.3.3	Kalibrierung der Spule	81
4.3.4	Kalibrierung der Apparatur	86
4.3.5	Kalibriermessungen	91
4.3.5.1	Isotherme Kalibrierungen mit der Referenzzelle	91
4.3.5.2	Isobare Kalibrierungen mit der Referenzzelle	95
4.3.5.3	Überprüfung der Kalibrieranordnung auf Hystereseeffekte	99
4.3.5.4	Reinheit der Kalibriersubstanz	102
4.3.5.5	Isobare Kalibrierung mit Hexan	102
4.3.5.6	Isotherme Kalibrierung mit Hexan	106
4.4	Messungen an 2,3-Dimethylbutan	108
4.4.1	Reinheit des vermessenen 2,3-Dimethylbutan	111
4.4.2	Isotherme Auswertung der Messungen	112
4.4.3	Isobare Auswertung der Messungen	114
4.4.4	Bestimmung von Volumensprüngen und Umwandlungsdrücken bei Phasenumwandlungen	116

4.5.1	Ergebnisse der Messungen an 2,3-Dimethylbutan	119
4.5.2	Berechnung der Parameter der Tait-Gleichung	122
4.6	Fehlerbetrachtung	124
4.7	Diskussion der Ergebnisse der p-V-T-Messungen	127
4.8	Ausblick	128
	Anhang	130
	Tabelle 6	131
	Tabelle 7	137
	Tabelle 12	138
	Tabelle 13	142
	Verzeichnis der Abbildungen	156
	Verzeichnis der Tabellen	160
	Literaturverzeichnis	162
	Verzeichnis der Lieferfirmen	167

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Untersuchungen an perdeuteriertem Cyclohexan mittels der Differentialthermoanalyse (DTA) durchgeführt. Desweiteren erfolgten p-V-T-Messungen an 2,3-Dimethylbutan.

Das Phasenverhalten von perdeuteriertem Cyclohexan wurde im Temperaturbereich von 170–330 K bei Drücken bis zu 300 MPa untersucht. Beim Aufheizen unter Normaldruck wandelt sich eine normalkristalline Phase $s_{||}$ bei 186.5 K in eine plastische Phase $s_{|}$ um. Bei 277.9 K erfolgt das Schmelzen der Phase $s_{|}$. Bei Messungen unter Druck tritt bei 115 MPa und 210.8 K ein Tripelpunkt auf, wobei eine Phase $s_{|||}$ stabil wird. Ein weiterer Tripelpunkt tritt bei 125 MPa und 211.8 K unter Bildung einer Phase $s_{|V}$ auf.

Bei der $s_{||} \rightarrow s_{|V}$ - und der $s_{|V} \rightarrow s_{|||}$ -Umwandlung treten etwa gleich große Umwandlungsenthalpien auf. Die Umwandlungsenthalpie der $s_{|||} \rightarrow s_{|}$ -Umwandlung ist hingegen deutlich größer als die zuvor erwähnten, was darauf hindeutet, daß wahrscheinlich nur die Phase $s_{|}$ plastisch ist.

Neben der reinen perdeuterierten Substanz wurden auch Mischungen von perdeuterierter mit undeuterierter Spezies vermessen, wobei die Tripelpunkte in Abhängigkeit von der Zusammensetzung bei unterschiedlichen Drücken



und Temperaturen beobachtet wurden. Oberhalb einer gewissen Konzentration an undeutertem Cyclohexan konnte nur noch ein Tripelpunkt beobachtet werden.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden p-V-T-Messungen mittels einer piezometrischen Apparatur an 2,3-Dimethylbutan im Temperaturbereich von 173 K bis 300 K und Drücken bis 300 MPa durchgeführt. Die in isothermer Arbeitsweise gewonnenen Dichtedaten wurden isotherm als auch isobar geglättet. Die Isothermen wurden für den flüssigen Bereich an die Tait-Gleichung angepaßt.

Zusätzlich zu den Messungen an 2,3-Dimethylbutan wurden Kalibriermessungen mit einer eigens hierfür konstruierten Referenzzelle durchgeführt. Desweiteren wurden auch Kalibriermessungen mit Hexan in der Meßzelle vorgenommen.

1 Einleitung

Unter den kristallinen Substanzen fallen einige durch ihre weiche, wachsartige Beschaffenheit auf. Im Extremfall zerfließen die Kristalle auf Grund ihrer Weichheit, wie im Fall des Perfluorcylohexans, unter ihrer eigenen Schwerkraft [1]. Timmermans [2] prägte für diese meist organischen Substanzen den Begriff "plastische Kristalle".

Als Maß für die Plastizität mißt man den Druck, den man aufbringen muß, um die Substanz durch ein Loch bestimmter Dimensionen zu pressen [3].

Für plastische Kristalle werden in der Literatur [4] folgende Eigenschaften als charakteristisch betrachtet:

- Sie sind globular oder annähernd globular, d. h. sie sind symmetrisch um ein Zentralatom angeordnet, wie z. B. bei CCl_4 . Oder sie ergeben bei der Rotation um eine ihrer Hauptträgheitsachsen, wie etwa bei $(\text{CH}_3)_3\text{Si-Si}(\text{CH}_3)_3$, einen sphärischen Rotationskörper.
- Sie besitzen, verglichen mit ähnlichen normalkristallinen Substanzen, hohe Schmelztemperaturen und niedrige Schmelzentropien. Nach Timmermans gilt als Richtwert für einen plastischen Kristall $\Delta S < (5/2) R$.
- Ihr Dampfdruck liegt relativ hoch. C_2Cl_6 sublimiert z. B. bei Normaldruck.

-Ihre Kristallgitter besitzen hohe Symmetrien; meist sind sie kubisch, seltener hexagonal.

-Bei tiefen Temperaturen wandeln sich die plastischen Phasen in normalkristalline Phasen um. Es können aber auch mehrere plastische Phasen durchlaufen werden.

Im folgenden soll nun das Verhalten eines plastischen Kristalls dem einer normalkristallinen Substanz gegenübergestellt werden. Der normalkristalline Zustand ist durch zwei Ordnungen der Teilchen im Gitter gekennzeichnet. Zum einen befinden sich die Teilchen auf den Gitterschwerpunkten (positionelle Fernordnung), zum anderen sind die Teilchen zueinander ausgerichtet (Orientierungsfernordnung). Beim Aufschmelzen gehen im Fall einer normalkristallinen Substanz beide Ordnungen gleichzeitig verloren.

Beim Aufheizen eines plastischen Kristalls aus der normalkristallinen Phase durchläuft die Substanz eine Fest-Fest-Umwandlung in eine plastische Phase. Hierbei erlangen die Teilchen eine gewisse Rotationsfreiheit [5, 6] auf ihren Gitterplätzen. Die Orientierungsfernordnung besteht also nicht mehr in einem plastischen Kristall. Aus diesem Grund werden die plastischen Kristalle auch als "Orientationally Disordered Crystals" (abgekürzt: ODIC) bezeichnet. Beim Aufheizen der plastischen Phase geht schließlich auch die positionelle Fernordnung verloren,

wobei sich der plastische Kristall in eine normale Flüssigkeit umwandelt. Aus dem Gesagten geht hervor, daß sich das Schmelzen eines plastischen Kristalls gewissermaßen in zwei Stufen vollzieht.

In Abbildung 1 ist das Schmelzverhalten zweier Substanzen mit etwa gleicher Molmasse gegenübergestellt, von denen das Hexan zu den normalkristallinen und das Cyclohexan zu den plastischen Kristallen gezählt wird.

Wie aus Abbildung 1 ersichtlich ist, schmilzt Hexan ungefähr bei der Temperatur, bei der sich Cyclohexan in die plastische Phase umwandelt. Die Siedetemperaturen der beiden Verbindungen liegen im selben Temperaturbereich. Beim Cyclohexan ist der Temperaturbereich, in dem die flüssige Phase stabil ist, zugunsten der plastischen Phase eingeschränkt.

Bei einem Vergleich der Schmelzenthalpie und -entropie, sowie des Volumensprungs für die Schmelzumwandlung des Hexans mit der jeweiligen Summe aus den Werten für die Fest-Fest-Umwandlung und die Schmelzumwandlung des Cyclohexans, ergeben sich in etwa die gleichen Werte. Dieser Befund kommt der Vorstellung vom zweistufigen Schmelzen bei den plastischen Kristallen entgegen.

In plastischen Phasen ist auf Grund der Rotationsfreiheit der Teilchen das Gitter gegenüber dem normalkristal-

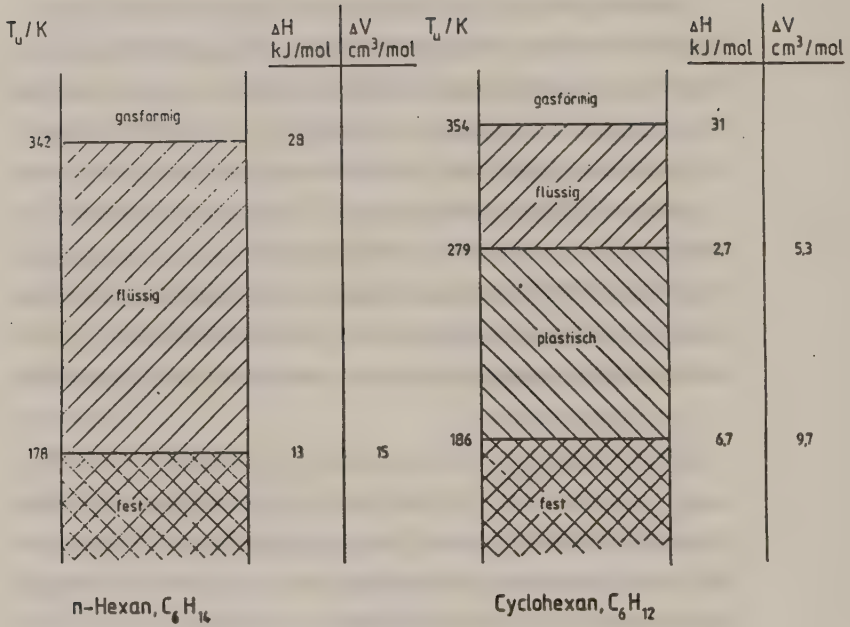


Abb. 1: Vergleich von Phasenumwandlungsgrößen zweier Kohlenwasserstoffe mit ähnlicher Molekularmasse [29, 30, 35–38]

linen Zustand aufgeweitet. Dies zeigt sich in dem relativ großen Volumensprung für die Fest-Fest-Umwandlung.

Plastische Kristalle können z. B. mittels dielektrischer Messungen [7-14], Ultraschall [15, 17-19], DTA [16, 20-24, 49], DSC [25, 26], dilatometrischer Messungen [28-30, 55] sowie durch NMR [31] als auch IR- und Ramanstudien [32] u.s.w. untersucht werden.

Sherwood [39] sowie Parsonage und Staveley [40] geben u.a. einen Überblick über experimentelle Untersuchungsmethoden und theoretische Aspekte von plastischen Kristallen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Messungen mit Hilfe der Differentialthermoanalyse (DTA) an perdeutertem Cyclohexan durchgeführt, als auch Messungen an 2,3-Dimethylbutan mittels einer dilatometrischen Apparatur vorgenommen.

2 Meßprinzip der DTA und Auswertung der Messungen

Bei der Differentialthermoanalyse (DTA) handelt es sich um ein Verfahren, bei dem eine Probe- und eine Referenzsubstanz einem linearen Aufheizprozeß unterworfen werden und die Temperaturdifferenz der beiden Substanzen das Meßsignal darstellt. Tritt ein kalorischer Effekt bei einer der beiden Substanzen auf, so bewirkt dieser eine zeitliche Änderung der Temperaturdifferenz zwischen Referenz- und Probesubstanz. Die als Funktion der Zeit registrierte Temperaturdifferenz wird als Thermogramm bezeichnet. Hervorgegangen ist die DTA aus der Thermischen Analyse [41].

Mittels der DTA können sowohl Phasenumwandlungsenthalpien (Quantitative DTA) als auch Phasenumwandlungstemperaturen bestimmt werden. Auf die Bestimmung der Umwandlungstemperaturen wird in Kapitel 3.3 näher eingegangen.

Umwandlungsenthalpien lassen sich aus den Flächen der Umwandlungspeaks berechnen. Und zwar besteht unter Annahme gewisser Bedingungen, die experimentell nicht immer exakt realisierbar sind, Proportionalität zwischen der Fläche des DTA-Signals und der Umwandlungsenthalpie. Eine Ableitung dieses Zusammenhangs wird von Schultze [41] gegeben.

Die im vorhergehenden Absatz erwähnte Proportionalität gilt u. a. nur bei konstanter Wärmeleitfähigkeit des Druckmediums. So beobachtete Würflinger [16], der eine ähnliche wie in dieser Arbeit benutzte Apparatur verwendete, eine Peakflächenverkleinerung um das fünffache, wenn der Druck des Druckgases von 0.1 MPa auf 300 MPa erhöht wurde. Diese Peakflächenverkleinerung ist im wesentlichen auf eine erhöhte Wärmeleitfähigkeit des Druckmediums unter erhöhtem Druck zurückzuführen.

Soll eine quantitative Kalibrierung durchgeführt werden, so müssen sowohl für unterschiedliche Temperaturen als auch für unterschiedliche Drücke Referenzpeaks aufgenommen werden, da die Wärmeleitfähigkeit eine Funktion der Temperatur und des Drucks ist. Quantitative DTA-Kalibrierungen unter Druck sind z. B. von Kleinhans [46], Spratte [45] und Takamizawa [47] durchgeführt worden.

Die Änderung der spezifischen Wärmekapazität einer Substanz bei einer Phasenumwandlung führt zu einem Versatz in der Grundlinie. Hierdurch ergeben sich Schwierigkeiten für die Interpolation der Grundlinie zur Peakflächenbestimmung. Zur Konstruktion der Grundlinie werden in der Literatur [42, 43, 44] verschiedene Ansätze gemacht, die für reale Kurven nicht immer zutreffen. In dieser Arbeit wurde zur Peakflächenbestimmung die Grundlinie linear interpoliert.

3 DTA - Messungen

3.1 DTA - Apparatur

3.1.1 Gesamtaufbau der Apparatur

In Abbildung 2 ist der Gesamtaufbau der DTA-Apparatur [16] schematisch dargestellt. Die Apparatur kann bis auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs herabgekühlt werden. Die höchste zulässige Temperatur liegt bei ca. 373 K. Mit Hilfe eines Hochdruckmembrankompressors können Messungen bei Drücken bis zu 300 MPa durchgeführt werden. Die Druckregistrierung erfolgt über ein Hochdruckmanometer. Das Abkühlen und Aufheizen des Autoklaven geschieht mit Hilfe eines Kühl- und Heizmantels, der zur Erzielung einer linearen Aufheizrate mit einem entsprechenden Regler verbunden ist. Das Abkühlen erfolgt ungeregelt mittels Durchpumpen von flüssigem Stickstoff durch die Kanäle dieses Kühl- und Heizmantels. Zur Messung der Temperaturdifferenz zwischen Substanz- und Referenzzelle sind die Thermoelemente, die sich im thermischen Kontakt mit der entsprechenden Zelle befinden, gegeneinander geschaltet. Analog hierzu sind zur Messung der Absoluttemperatur der Meßsubstanz das Thermoelement, das sich in thermischem Kontakt mit der Substanzzelle befindet und ein Thermoelement in einem Eisbad gegeneinander geschaltet. Absolut- und Differenztemperatur werden mit Hilfe eines Zweikanalschreibers registriert.

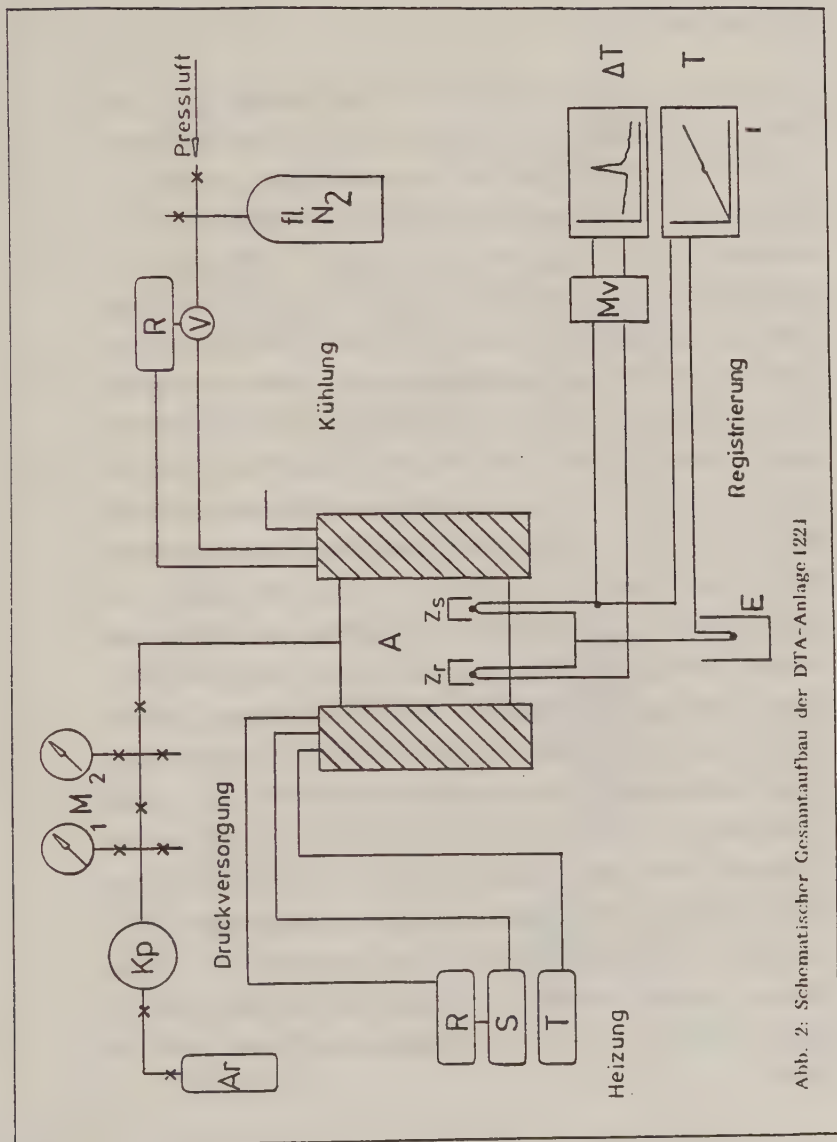


Abb. 2: Schematischer Gesamtaufbau der DTA-Anlage [224]

3.2.1 Der Autoklav

Abbildung 3 gibt den Aufbau des aus Amagnit 3974 gefertigten Autoklaven (c) im Längsschnitt wieder. Im Boden des Autoklaven befinden sich zwei Bohrungen zur Durchführung der stahlummantelten Chromel-Alumel-Thermoelemente (q). Diese Thermoelemente [F1] sind in Dichtungskonen (o) harteingelötet, die von Überwurfmuttern (p) gehalten werden. Um den Wärmeaustausch zwischen den Thermoelementspitzen und dem Autoklaven möglichst gering zu halten, befinden sich die Thermoelemente innerhalb des Autoklaven in Korundkapillaren (l), die in den Bohrungen eines Füllkörpers (m) aus RCH 1000 fixiert sind. Die aus den Korundkapillaren herausragenden Thermoelementspitzen werden von den Bohrungen der Referenz- bzw. Substanzzelle aufgenommen. Diese aus Indium gegossenen Zellen stecken in den radialsymmetrischen Bohrungen (i) eines aus Kupfer gefertigten Kalorimeterblocks (h), der mit einem Deckel (g) gleichen Materials verschlossen ist. Der oberhalb dieses Deckels noch verbleibende Hohlraum wird von einem Füllstopfen (f) (Material: RCH 1000) ausgefüllt. Dieser Stopfen weist zur Durchleitung des Druckmediums eine dünne konzentrische Bohrung auf. Verschlossen ist der Autoklav mit einem Stempel (a) aus Nimonic 90, der von der Schraube (b) gehalten wird und der nach dem Bridgman-Prinzip [58] abdichtet.

Legende zu Abb. 2

- A = DTA - Meßautoklav
- Ar = Stahlflasche mit Argon
- E = Eisbad
- Kp = Gasmembrankompressor
- M = Manometer (1) 7000 bar
(2) 3000 bar
- Mv = Millivoltverstärker
- R = elektronischer Regler mit Widerstands-
meßfühler PT 100
- S = Stellglied
- T = regelbarer Transformator
- V = Magnetventil
- Z = Meßzellen, Referenz- (r) und
Substanzzelle (s)

Legende zu Abb. 3

- a = Bridgmanstempel (Nimonic 90)
- b = Schraube (Cu-Be-Legierung)
- c = Hochdruckgefäß (Amagnit 3974)
- d = Druckring (Stahl 147 PH)
- e = Dichtung (Polyethylen RCH 1000)
- f = Stopfen (RCH 1000)
- g = Kalorimeterblock-Deckel (Kupfer)
- h = Kalorimeterblock (Kupfer)
- i = Bohrungen mit eingesetzten Zellen
- k = Thermoelement-Meßstellen
- l = Korundkapillaren
- m = Füllkörper (RCH 1000)
- n = Bohrungen für Thermoelemente
- o = Dichtungskonen
- p = Überwurfmuttern
- q = in (o) harteingelötete Thermoelemente
- r = Temperiermantel mit Bohrungen für 4
Heizpatronen und Kühlmitteldurchfluß

Der Druckring (d) besteht aus einer gehärteten Kupfer-Beryllium- Legierung. Die Abdichtung des Autoklaven erfolgt durch einen Ring (e) aus RCH 1000. Zur Einleitung des Druckmediums weist der Bridgman-Stempel eine Kapillarbohrung auf.

3.2.2 Druckmedium, Druckerzeugung

Als Auswahlkriterium für das Druckmedium dienen dessen Viskosität, Wärmeleitfähigkeit und Erstarrungspunkt. Die Viskosität sollte zur guten Druckübertragung möglichst gering sein. Sie steigt mit dem Druck und erhöht sich bei Flüssigkeiten stärker als bei Gasen. Deshalb ist, insbesondere wenn bei sehr hohen Drücken gemessen werden soll, Gasen der Vorzug zu geben. Turbulenzen, die durch die geringe Viskosität der Gase im Autoklaven entstehen und zur Verschlechterung des Signal/Rauschverhältnisses führen, kann durch Verkleinerung der Hohlräume im Autoklaven wirksam begegnet werden.

Geringe Wärmeleitfähigkeiten, wie sie für Gase unter Normaldruck typisch sind, führen zu einer entsprechend großen "Signalausbeute" hinsichtlich Peakhöhe und -fläche, da sich große Temperaturdifferenzen zwischen Referenz- und Substanzzelle ausbilden können. Mit steigendem

Druck verringert sich die Signalintensität infolge der erhöhten Wärmeleitfähigkeit. So beobachtete Würflinger [16], der, wie schon erwähnt, eine ähnliche Apparatur verwendete wie sie in dieser Arbeit benutzt wurde, daß sich bei Verwendung von Argon als Druckmedium die Peakfläche einer Phasenumwandlung bei Erhöhung des Druckes von Normaldruck auf 300 MPa auf etwa ein Fünftel der ursprünglichen Peakfläche verringerte.

Im Rahmen dieser Arbeit stellte sich heraus, daß bei Normaldruckmessungen unabhängig davon, ob sich Argon oder Stickstoff bzw. Luft im Autoklaven befanden, entsprechende Peaks in etwa gleiche Flächen aufwiesen. Die Auswirkung der unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeiten der in dieser Arbeit verwendeten Druckgase, Argon [F2] und probeweise Stickstoff [F2] zeigte sich erst bei Messungen unter erhöhtem Druck. So ergab sich mit steigendem Druck bei der Verwendung von Stickstoff eine wesentlich größere Abnahme der Peakfläche als bei entsprechenden Messungen mit Argon.

Die Verwendbarkeit eines Druckmediums bei tiefen Temperaturen ist begrenzt durch dessen Erstarrungspunkt. Da die Schmelzdruckkurve des Stickstoffs bei niedrigeren Temperaturen als bei Argon verläuft, kann Stickstoff bei tieferen Temperaturen als Argon verwendet werden. Abbildung 4 gibt die Schmelzdruckkurven von Stickstoff und Argon wieder [66].

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen kamen prinzipiell Argon und Stickstoff als Druckmedien in Frage. Da die zu erreichenden Temperaturen nicht zu niedrig lagen, konnte Argon verwendet, und somit dessen Vorteil der geringeren Wärmeleitfähigkeit ausgenutzt werden.

Zur Druckerzeugung dient bei der verwendeten Apparatur ein Hochdruckmembrankompressor [F3]. Die Druckmessung erfolgt über ein Präzisionsmanometer [F4], mit dem Drücke bis 300 MPa bis auf ca. 0.5 MPa genau gemessen werden können.

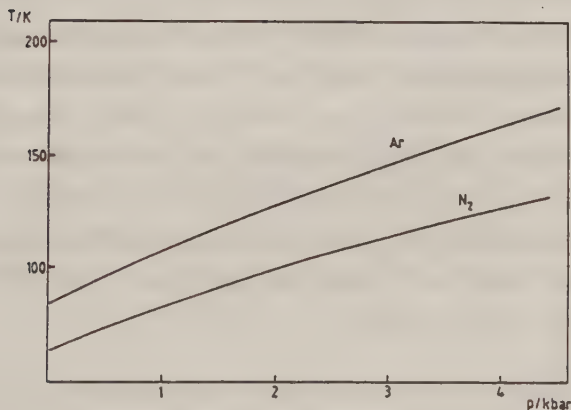


Abb. 4: Schmelzdruckkurven von Argon und Stickstoff [66]

3.2.3 Meßzellen

Wie schon Würflinger [16] feststellte, kommen bei Messungen unter Druck nur verschlossene Meßzellen in Frage, da bei Kontakt der Meßsubstanz mit dem Druckgas sich dieses in der Substanz löst, was eine Verunreinigung der Meßsubstanz darstellt. Als Zellenmaterial eignen sich grundsätzlich weiche Materialien, die den Druck praktisch hysteresefrei auf die Meßsubstanz in den Zellen übertragen können. Außerdem muß das Zellenmaterial eine gewisse Dehnbarkeit aufweisen, damit die Meßzellen bei Volumenänderungen nicht aufreißen. In Frage kommen deshalb prinzipiell Indium und Blei, wobei letzteres den höheren Schmelzpunkt von beiden aufweist und deshalb Messungen bei höheren Temperaturen möglich sind als mit Indiumzellen. Diesem Vorteil steht der Nachteil der größeren Härte beim Blei gegenüber, so daß ein frühzeitiges Aufreißen der Meßzelle zu befürchten ist. Abhilfe schafft in diesem Fall ein Verlöten der Abquetschstelle, wie bei Bartelt [49] beschrieben. Da mit der in dieser Arbeit verwendeten Apparatur Messungen bei niedrigen Temperaturen durchgeführt werden, kann als Zellenmaterial mit Vorteil Indium [F5, F6] benutzt werden.

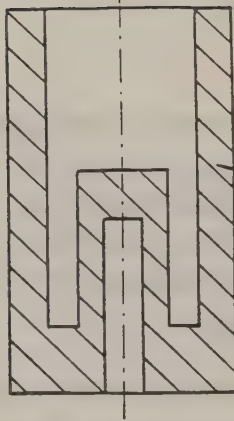
Im Rahmen dieser Arbeit dienten zur Aufnahme der Meßsubstanzen die von Würflinger [16] entwickelten Zellen,

die in einer entsprechenden Gießform selbst hergestellt wurden. Nach dem Guß wurden die Zellen mit je einer 0.5 mm starken und 2.8 mm tiefen Sackbohrung zur Aufnahme der Thermoelementspitze versehen. In Abbildung 5a ist eine so zur Aufnahme der Meßsubstanz vorbereitete Zelle im Längsschnitt dargestellt.

Nach dem Füllen wurde die Zelle mittels einer Rundzange abgequetscht. Das Abquetschen mußte unterhalb des Flüssigkeitsspiegels der Substanz erfolgen, um Gaseinschlüsse zu vermeiden. Um ein Verunreinigen der Meßsubstanz durch Luftfeuchtigkeit mit Sicherheit auszuschließen, wurde das Füllen und Abquetschen der Zellen in einer mit Phosphorpentoxid getrockneten Argonatmosphäre im Handschuhkasten vorgenommen. Abbildung 5b zeigt eine mit Substanz gefüllte, abgequetschte und zur Messung bereitete Zelle im Längsschnitt. Der Zelleninhalt betrug 20 bis 30 mg.

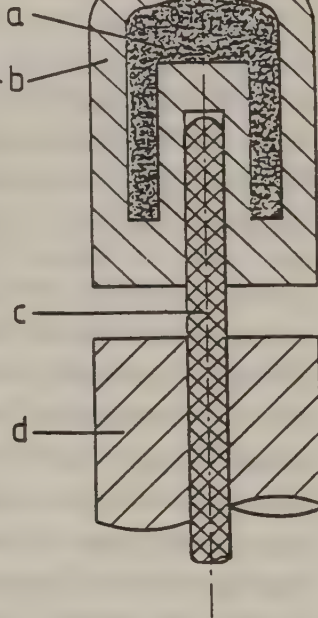
Mit einer solchen, aus Indium gegossenen Zelle konnten etwa 20 bis 30 Messungen durchgeführt werden. Als Referenzzelle diente eine offene, leere Indiumzelle. In Abbildung 6 ist die zur Fertigung der Zellen benutzte Gießform im Längsschnitt dargestellt.

(a)



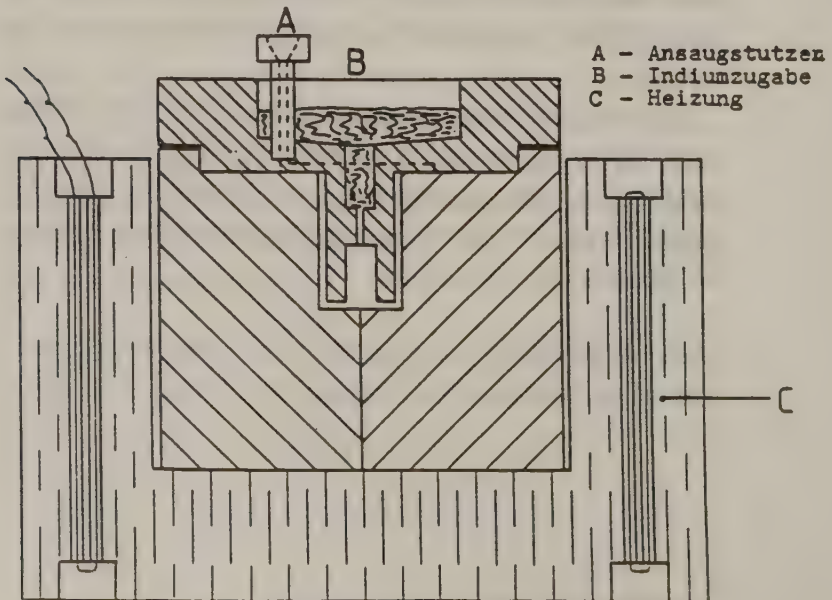
1mm

(b)



- a - Substanz
- b - Indium
- c - Thermoelement
(entspricht q in Abb. 2)
- d - Korundkapillare
(entspricht l in Abb. 2)

Abb. 5: DTA-Meßzelle [16]



- A - Ansaugstutzen
- B - Indiumzugabe
- C - Heizung

Abb. 6: Gießform für die Meßzelle mit Heizung [16]

3.2.4 Der Temperiermantel

Der Autoklav ist in einen zylindrischen, 200 mm langen, aus Messing gefertigten Temperiermantel eingepaßt. Abbildung 7 gibt die Aufsicht auf den Temperiermantel wieder. Er ist mit insgesamt vierzehn Bohrungen versehen. Bohrungen 3, 6, 9, 12 dienen der Aufnahme von je einer Heizpatrone mit einer Leistung von maximal 720 Watt. Fünfzehn Millimeter tiefe Fräsungen verbinden auf der Oberseite des Temperiermantels die Bohrungen 1 und 2, 4 und 5, sowie 7 und 8. Auf der Unterseite sind in gleicher Weise die Bohrungen 2 und 4, 5 und 7, 8 und 10 sowie 11 und 1 miteinander verbunden. Durch den so entstandenen Kanal wird das Kühlmittel gepumpt.

Bohrungen 13 und 14 dienen der Aufnahme eines PT 100 bzw. einer Thermosicherung, die bei ca. 373 K durchschmilzt und so über ein Relais die Heizpatronen stromlos macht.

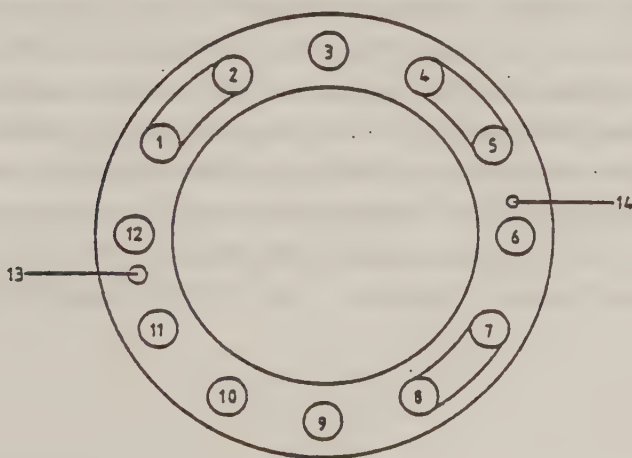


Abb. 7: DTA-Temperiermantel in der Draufsicht [20]

3.2.5.1 Abkühlen

Zum Herunterkühlen des Autoklaven wurde flüssiger Stickstoff mittels einer Flügelradpumpe aus einem Dewargefäß durch die Kanäle des Temperiermantels gepumpt. Hierbei wurden Abkühlraten von maximal ca. 0.08 K/s erzielt.

Da beim Abkühlen einer Substanz stets mit einem Unterkühlen der Phasen und deshalb mit einer zu spät einsetzenden Phasenumwandlung gerechnet werden muß, wurde auf eine geregelte Temperaturführung, die zur Aufnahme reproduzierbarer Abkühlthermogramme unerlässlich ist, verzichtet. Immerhin konnten die beim Abkühlen registrierten Thermogramme qualitativ ausgewertet werden.

3.2.5.2 Aufheizen

Das Aufheizen erfolgte mittels der in den Temperiermantel eingelassenen Heizpatronen, wobei die benötigte Heizleistung über zwei getrennte Stromkreise zugeführt wurde. Ein Stromkreis versorgte zwei sich gegenüberliegende Heizpatronen über einen Regeltrafo mit der "Grundleistung". Die beiden anderen Heizpatronen lagen im Stromkreis eines elektronischen Reglers [F7], der die Feinregulierung übernahm. Als Temperaturmeßfühler

diente ein PT 100. Durch die Aufspaltung des Heizstromes in Grund- und Regellast wurde ein Schwingen der Regelstrecke weitgehend vermieden.

Mit Hilfe dieser Anordnung können Aufheizraten von ca. $8.3 \cdot 10^{-3}$ bis $8.3 \cdot 10^{-2}$ K/s realisiert werden. Im Rahmen dieser Arbeit stellte sich eine Aufheizrate von $3.3 \cdot 10^{-2}$ K/s als zweckmäßig heraus. Die beim Aufheizen aufgezeichneten Thermogramme wurden quantitativ und qualitativ ausgewertet.

3.2.6 Temperaturregistrierung

Die Temperaturregistrierung erfolgte wie in Kapitel 3.1.1 beschrieben mit Hilfe von drei Chromel-Alumel-Thermoelementen [F1] mit 0.5 mm Durchmesser. Die Thermospannungen für Differenz- und Absoluttemperatur wurden mit einem Zweikanalschreiber [F7] aufgezeichnet. Die Thermospannung für die Differenztemperatur von Meß- und Referenzsubstanz wurden 100-fach vorverstärkt auf den Eingang des Schreibers gegeben, während die Thermospannung für die Absoluttemperatur der Meßsubstanz direkt auf den Eingang des Schreibers gelegt werden konnte. Dieser Kanal ist mit einer Einheit zur Aufgabe einer automatischen Gegenspannung ausgerüstet.

Zur Aufzeichnung der Differenztemperatur wurden resultierende Empfindlichkeiten von 0.05 mV, entsprechend 1.25 K bis 0.5 mV, entsprechend 12.5 K pro 250 mm Schreiberbreite gewählt. Für die Registrierung der Absoluttemperatur der Meßsubstanz betrug die Schreiberempfindlichkeit 1 mV, entsprechend 25 K pro 250 mm Schreiberbreite. Für den Papiervorschub stellte sich eine Geschwindigkeit von 500 mm pro Stunde als optimal heraus.

3.3 Auswertung der DTA-Peaks

Da die DTA eine dynamische Meßmethode darstellt, bei der keine Gleichgewichtszustände realisiert werden, unterliegt die Auswertung von DTA-Peaks einer gewissen Willkür.

Wichtig erscheint vor allen Dingen, daß das angewandte Auswerteverfahren reproduzierbare Ergebnisse für die Umwandlungstemperaturen liefert. Weiterhin soll die Abweichung zum tatsächlichen, mittels Kalibrierung gefundenen Wert möglichst gering sein.

Kriterium für das anzuwendende Auswerteverfahren ist also eine möglichst kleine und reproduzierbare Abweichung der gemessenen zur tatsächlichen Umwandlungstemperatur.

Da Josefiak [48] eine ähnliche wie in dieser Arbeit verwendete Apparatur benutzte, bot sich das von ihm angewandte Auswerteverfahren an. Josefiak stellte fest, daß die Umwandlungstemperatur am besten durch den Zeitpunkt charakterisiert wird, wo der Peak seine Halbhöhe erreicht. Die Umwandlungstemperatur kann dann auf der Temperaturkurve abgelesen werden. In den im folgenden wiedergegebenen Thermogrammen wurde auf die Einzelzeichnung dieser Temperaturkurven verzichtet. Die Reproduzierbarkeit der Umwandlungstemperatur lag in dieser Arbeit bei 0.5 K.

War in den Abkühlthermogrammen ein Unterkühlen der Meßsubstanz zu beobachten (erkennbar an einem kurzfristigen, plötzlichen Anstieg der Temperaturkurve bei schlagartig einsetzender Phasenumwandlung), wurde die Temperatur als Phasenumwandlungstemperatur betrachtet, die die Meßsubstanz bei Beginn der Phasenumwandlung aufwies. Die aus Abkühlthermogrammen gewonnenen p-T-Daten wurden nicht ausgewertet und sind in den Thermogrammen nur zur Orientierung mitaufgeführt.

Beim Unterkühlen einer Phase erreichten die Abkühlpeaks infolge der plötzlich einsetzenden Phasenumwandlung eine größere Höhe als die zugehörigen Aufheizpeaks. Deshalb wurden in den meisten Fällen die Abkühlthermogramme mit einer geringeren Schreiberempfindlichkeit als die entsprechenden Aufheizthermogramme aufgenommen.

Ein Maß für die Umwandlungsenthalpie ist die Peakfläche (Kapitel 2), so daß eine mit einer bekannten Umwandlungsenthalpie verknüpfte Peakfläche als Standard zur Bestimmung von Umwandlungsenthalpien dienen kann.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Flächen der Schmelzpeaks verschiedener n-Alkane als Standards benutzt. Bei den Messungen wurde die Referenzzelle mit dem jeweils ausgewählten n-Alkan gefüllt. Der Standardpeak sowie die Peaks der zu vermessenden Substanz konnten so in ein und demselben Thermogramm aufgezeichnet werden.

3.3.1 Kalibrierung der Thermoelemente

Zur Kalibrierung blieben die Thermoelemente im Autoklaven. Dies bot den Vorteil, daß auch apparativ bedingte Einflüsse auf die Thermoelemente, wie z.B. die Geometrie des Autoklaven, in die Kalibrierung mit eingingen.

An die Kalibriersubstanzen werden verschiedene Anforderungen gestellt:

- a) Sie sollen in möglichst reiner Form verfügbar sein.
- b) Sie sollen "scharfe" Umwandlungspeaks liefern.
- c) Literaturwerte für die Umwandlungsenthalpien und -temperaturen müssen genau bekannt sein.
- d) Die Substanzen dürfen im interessierenden Temperaturbereich weder mit dem Zellenmaterial reagieren noch zur Zersetzung neigen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Cyclohexan, Octan, Dodecan und Octacosan zur Kalibrierung der Thermoelemente ausgewählt. Die Phasenumwandlungstemperaturen der bei Raumtemperatur flüssigen Kalibriersubstanzen wurden der Literatur entnommen, die Reinheit der Substanzen durch einen Gaschromatographen ermittelt. Zur Bestimmung der Schmelztemperatur von Eicosan und Octacosan stand eine Schmelzpunktbestimmungsapparatur nach der Kapillarmethode [F9] zur Verfügung. Dieses Gerät wurde mit vom Eichamt Wertheim geeichten Thermometern bestückt.

Auf eine Kalibrierung der Thermoelemente bei unterschiedlichen Drücken wurde verzichtet, da die Druckabhängigkeit der Thermospannung über dem betrachteten Temperaturbereich von ca. 180—340 K bei den angewandten Drücken von bis zu 300 MPa klein gegenüber der Streuung der gemessenen Umwandlungstemperaturen von ca. 0.5 K, entsprechend 0.02 mV sein sollte [68].

Sämtliche Kalibrierungen wurden, wie die Messungen selbst, mit einer Aufheizrate von $0.33 \cdot 10^{-2}$ K/s in verschlossenen Indiumzellen durchgeführt. Tabelle 1 gibt die Ergebnisse der Kalibrierung wieder. In Abbildung 8 sind die gemessenen Phasenumwandlungstemperaturen (T_{gem}) der Kalibriersubstanzen gegen die Differenz von Literaturwerten (T_{sol}) und gemessenen Umwandlungstemperaturen aufgetragen.

Allen in dieser Arbeit gemessenen Umwandlungstemperaturen wurde dieser Differenzwert hinzuaddiert.

Substanz	Art der Umwandlung	Gemessene Umwandlungstemperatur/K	Literaturwert/K	Literaturstelle	Differenz /K	Lieferfirma	Reinheit geprüft durch GC
Cyclohexan	$S_{II} \rightarrow S_I$	186,47	186,05	[35]	- 0,42	Fluka [F10]	>99,7 %
Octan	$S \rightarrow I$	215,98	216,35	[50]	- 0,37	Fluka [F10]	>99,5 %
Dodecan	$S \rightarrow I$	263,46	263,55	[50]	+ 0,09	Fluka [F10]	99,3 %
Cyclohexan	$S_I \rightarrow I$	279,28	279,65	[35]	+ 0,37	Fluka [F10]	>99,8 %
Octacosan	$S \rightarrow I$	334,08	334,87*		+ 0,79	Ega [F 8]	

* Schmelztemperatur mit vom Eichamt Wertheim geprüften Quecksilberthermometer bestimmt.

Tabelle 1: Ergebnisse der DTA-Kalibrierungen

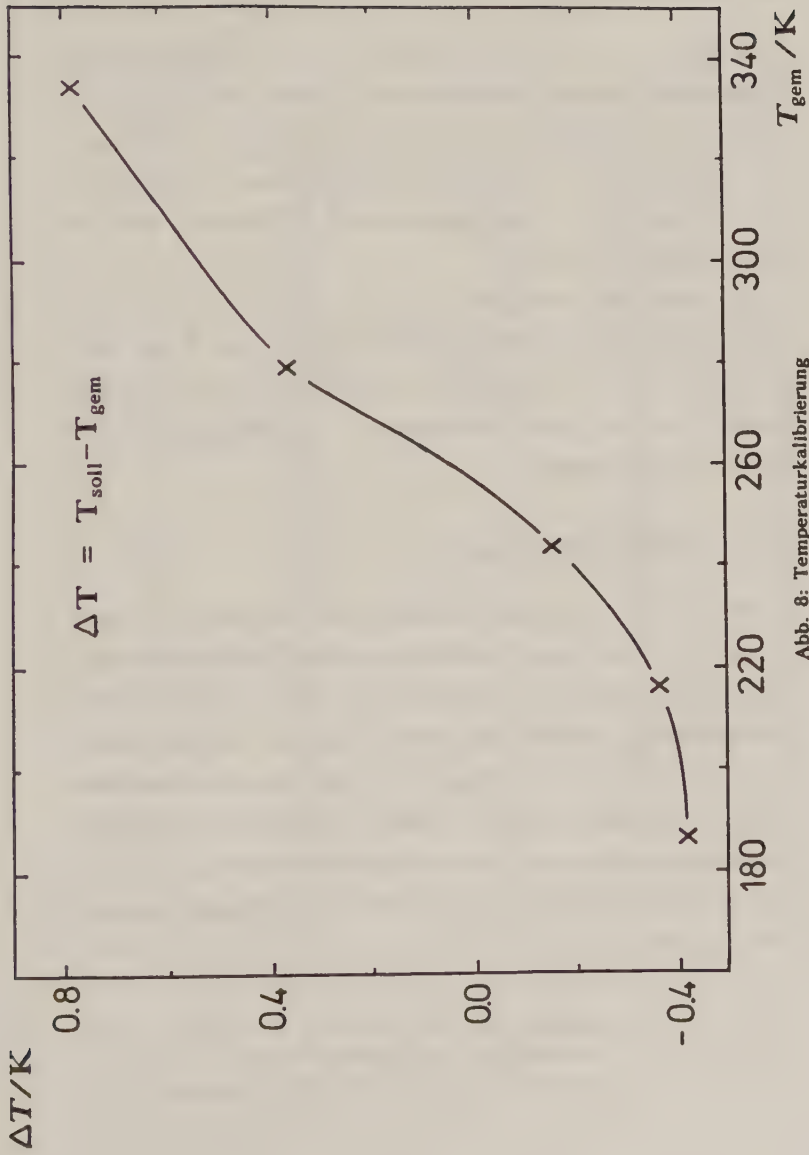


Abb. 8: Temperaturkalibrierung

3.4 Meßprogramm

Nachdem das Phasenverhalten von undeutertem Cyclohexan in der Vergangenheit schon von mehreren Autoren [27, 33, 34, 69], insbesondere aber von Würflinger [35] untersucht worden ist, sollte in dieser Arbeit das Phasenverhalten von perdeutertem Cyclohexan mittels DTA aufgeklärt werden.

Zum besseren Vergleich mit dem Phasenverhalten der perdeuterten Verbindung wird in Kapitel 3.4.2 das Phasenverhalten von C_6H_{12} kurz erläutert. Im Verlauf dieser Arbeit wurden auch Messungen an Mischungen beider Spezies vorgenommen.

3.4.1 Reinheitskontrollen

Die für die Messungen eingesetzten Substanzen wurden zunächst mittels eines lehrstuhleigenen Gaschromatographen untersucht. Das undeuterte [F10], wie auch das perdeuterte Cyclohexan [F6] wiesen Reinheitsgrade von $> 99.7\%$ auf; (Abbildung 9). Zur Verwendung kam eine Säule Chromosorb 101 von 2 Metern Länge. Für die Säulentemperatur wurden $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ für optimal befunden. Als Trägergas diente Helium bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 0.67 ml/s .

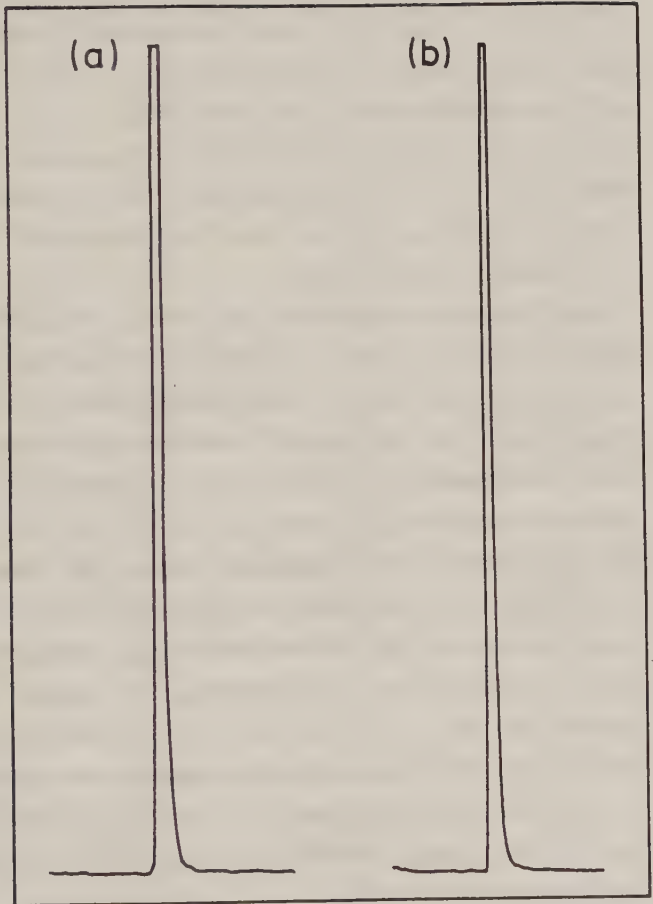


Abb. 9: Prüfung von undeutertem und perdeutertem Cyclohexan auf Reinheit; GC-Peaks von C_6H_{12} (a) und C_6D_{12} (b); Säule: Chromosorb 101; 2 m; 50 °C; 0.67 ml He/s

Die Überprüfung der perdeuterierten Spezies auf Verunreinigungen durch die undeuterierte Verbindung konnte auf Grund der schlechten Trennbarkeit der Substanzen mit der oben erwähnten Säule nicht durchgeführt werden. Zur Trennung der beiden Spezies diente eine Glassäule OV 101 von 70 Metern Länge bei einer Säulentemperatur von 50 °C. Als Trägergas wurde Helium bei einer Trägergasgeschwindigkeit von $1.7 \cdot 10^{-2}$ ml/s gewählt. Diese Reinheitskontrollen wurden freundlicherweise vom Lehrstuhl Organische Chemie I vorgenommen.

Außer Gaschromatogrammen der reinen perdeuterierten Spezies wurden auch GC's von verschiedenen Mischungen C_6D_{12}/C_6H_{12} mit dieser Säule aufgenommen. In Abbildung 10 sind die bei diesen Trennungen erhaltenen GC-Peaks wiedergegeben: Während bei einer Zumischung eines Volumenbruches X an Cyclohexan- h_{12} mit $X = 0,005$ noch der dazugehörige Peak registriert wurde, ist im GC des Cyclohexan- d_{12} , dem keine undeuterierte Spezies zuge-mischt worden war ($X = 0$), kein dem C_6H_{12} entsprechender Peak zu erkennen. Die Verunreinigung des perdeuterierten Cyclohexans durch die undeuterierte Verbindung konnte deshalb mit < 0.5 Volumenprozent angenommen werden.

Da die GC-Untersuchungen also auf keine nennenswerten Verunreinigungen hinwiesen, wurde auf eine Reinigung der Substanzen verzichtet.

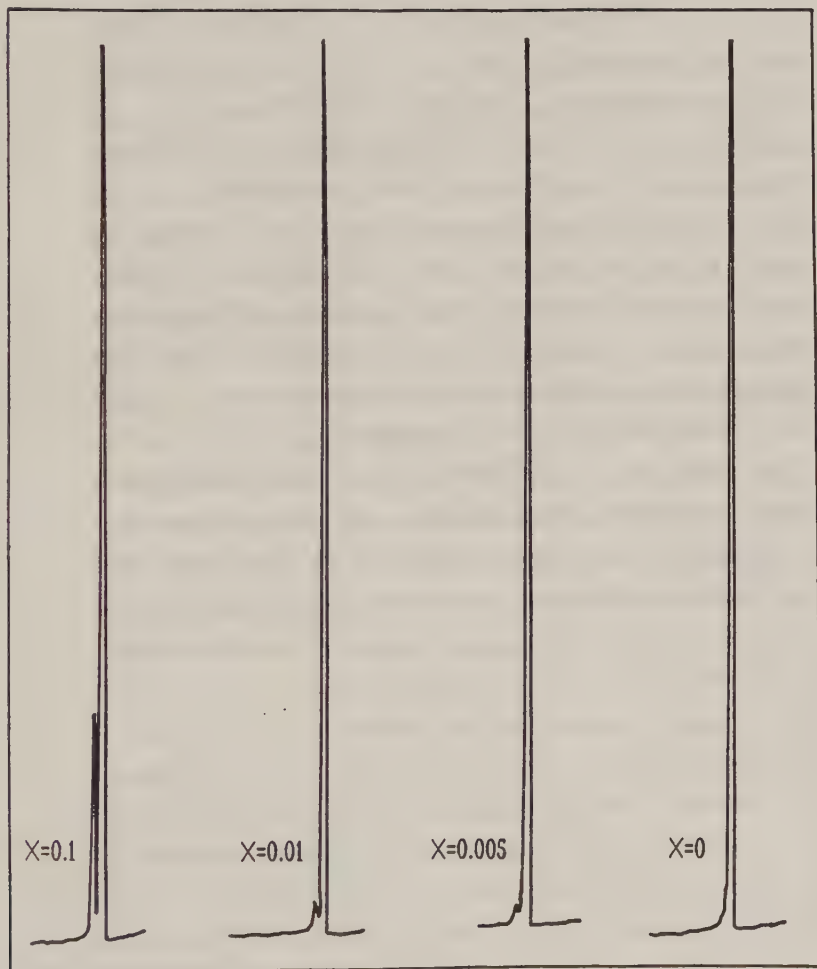


Abb. 10: Prüfung von C_6D_{12} auf Verunreinigung durch C_6H_{12} ; GC-Peaks von C_6D_{12}/C_6H_{12} -Mischungen sowie dem vermessenen C_6D_{12} ; X = Volumenbruch C_6H_{12} ; Säule: OV 101; 70 m Glas; 50 °C; 0.017 ml He/s

3.4.2 Phasenverhalten von C_6H_{12}

Undeuteriertes Cyclohexan weist bei 186 K und 0.1 MPa eine Fest-Fest-Umwandlung auf, an der sich eine plastische Hochtemperaturphase s_I und eine normalkristalline Tieftemperaturphase s_{II} ineinander umwandeln.

Würflinger [35] fand, daß C_6H_{12} eine druckinduzierte Phase s_{III} aufweist. Der zugehörige Tripelpunkt I bei 191 K und 20 MPa. Das Phasendiagramm, wie es Würflinger [35] fand, ist in Abbildung 14a wiedergegeben. Die Existenz der oben erwähnten Phase konnte in der Zwischenzeit auch von anderen [29, 36, 67] bestätigt werden. Die durch Kreise und Dreiecke markierten Meßpunkte stammen aus eigenen, überprüfenden Messungen.

Der Wert für die Enthalpie der $s_{II} \rightarrow s_{III}$ -Umwandlung liegt wesentlich niedriger als der für die $s_{III} \rightarrow s_I$ -Umwandlung. Aus diesem Grund wird die Phase s_{III} , ebenso wie die Phase s_{II} , als normalkristallin betrachtet.

3.4.3 Phasenverhalten von C_6D_{12}

3.4.3.1 Phasenverhalten von C_6D_{12} bei 0.1 MPa

Beim Abkühlen der flüssigen Verbindung wurden der Erstarrungspeak $l \rightarrow s_I$ und der Peak einer Fest-Fest-Umwandlung $s_{II} \rightarrow s_I$ beobachtet. Beim Aufheizen der Substanz, ausgehend von der Phase s_{II} , erfolgten die Umwandlungen in umgekehrter Reihenfolge. Die Umwandlungstemperatur für die $s_{II} \rightarrow s_I$ -Umwandlung betrug im Mittel 186.5 K. Für die Schmelzumwandlung $s_I \rightarrow l$ ergab sich ein Mittelwert von 277.9 K. In der Abbildung 11 werden ein Abkühlthermogramm (a) und das dazugehörige Aufheizthermogramm (b) bei 0.1 MPa wiedergegeben.

Die gemessenen Werte für die Umwandlungsenthalpien schwanken von Messung zu Messung recht stark und weichen außerdem von den Literaturwerten [53] (Tabelle 5) ab, was möglicherweise auf apparative Einflüsse, wie unterschiedliche Wärmedurchgangskoeffizienten von Meß- und Referenzzelle zum Autoklaven, bzw. zu den Thermo- elementen, zurückzuführen ist. Es ist aber trotzdem eindeutig zu erkennen, daß die $s_{II} \rightarrow s_I$ -Phasenumwandlung eine wesentlich größere Umwandlungsenthalpie aufweist als die Schmelzumwandlung. Diese Beobachtung legt nahe, die Phase s_I des perdeuterierten Cyclohexans, ähnlich wie die Phase s_I der undeuterierten Spezies, als plastisch-kristallin anzunehmen.

Die Ergebnisse der Enthalpiemessungen bei 0.1 MPa sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Abschließend kann gesagt werden, daß sich perdeutiertes und undeutiertes Cyclohexan bei Normaldruck hinsichtlich ihres Phasenverhaltens und ihrer Umwandlungsenthalpien recht ähnlich sind.

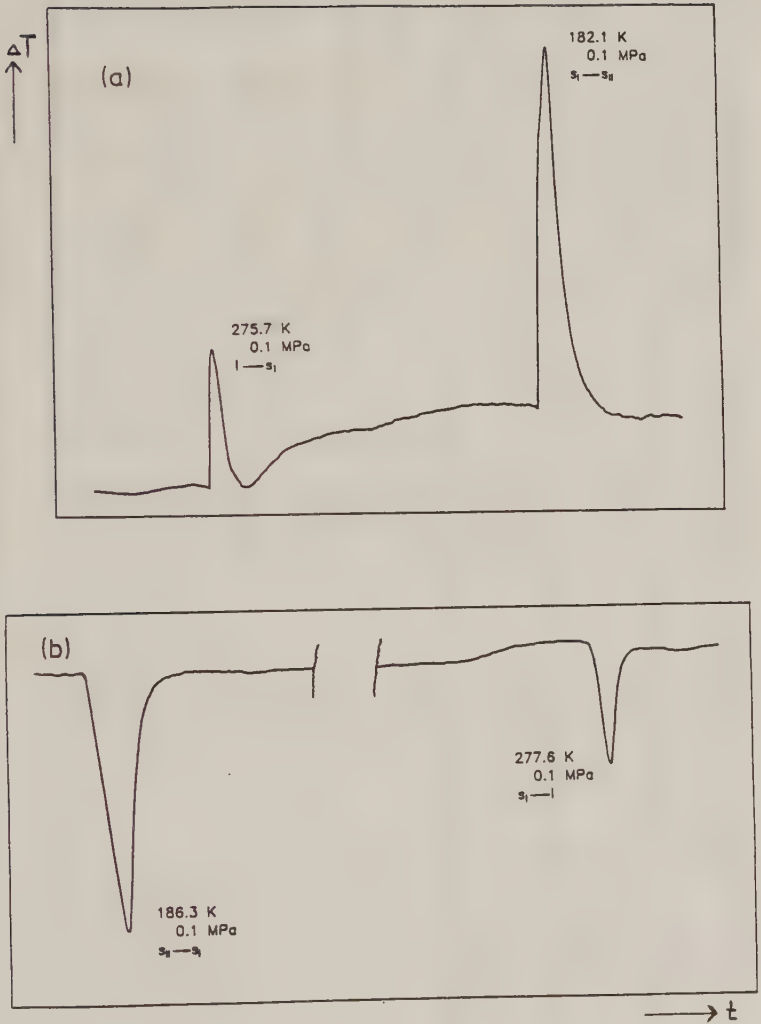


Abb. 11: Thermogramme von C_6D_{12} bei 0.1 MPa; (a): Abkühlthermogramm; (b): Aufheizthermogramm

Substanz	Phasenumwandlung	Einwaage mg	Peakflächen in willk. Einheiten	Schmelzenthalpien $\frac{\text{kJ mol}^{-1}}{(\text{Ref.}-\text{Substanzen})}$	Umwandlungs- enthalpien $\frac{\text{kJ mol}^{-1}}{\text{für } C_6D_{12}(\text{gem.})}$
$C_8^H_{18}$ $C_6^D_{12}$	$s \rightarrow l$ $s_{II} \rightarrow s_I$	22,6 30,8	0,433 0,334	20,74 [51]	9,9
$C_8^H_{18}$ $C_6^D_{12}$	$s \rightarrow l$ $s_{II} \rightarrow s_I$	25,0 32,3	0,310 0,310	20,74	13,5
$C_8^H_{18}$ $C_6^D_{12}$	$s \rightarrow l$ $s_{II} \rightarrow s_I$	24,1 28,3	0,272 0,372	20,74	10,9
$C_{12}^H_{26}$ $C_6^D_{12}$	$s \rightarrow l$ $s_{II} \rightarrow s_I$	28,0 28,3	0,626 0,177	36,84 [52]	5,8
$C_{12}^H_{26}$ $C_6^D_{12}$	$s \rightarrow l$ $s_I \rightarrow l$	27,1 32,3	1,097 0,214	36,84	3,4
$C_{12}^H_{26}$ $C_6^D_{12}$	$s \rightarrow l$ $s_I \rightarrow l$	27,4 30,8	0,520 0,082	36,84	2,9

Tabelle 2: Ergebnisse der Enthalpiemessungen von C_6D_{12} bei 0.1 MPa

3.4.3.2 Phasenverhalten von C_6D_{12} unter Druck

Das Phasenverhalten von perdeutertem Cyclohexan ähnelt bei niedrigen Drücken dem der undeuterten Verbindung. Das Auftreten der Phase s_{III} wurde aber erst bei einem wesentlich höheren Druck als beim C_6H_{12} beobachtet.

Die Messungen dieser Arbeit ergaben, daß C_6D_{12} zwei druckinduzierte Phasen aufweist, während für die undeuterte Verbindung nur eine druckinduzierte Phase bekannt ist [35]. Das Verhalten der perdeuterten Verbindung ist in Abbildung 12 anhand von Thermogrammen bei verschiedenen Drücken dokumentiert. Eine Zuordnung der Phasenbereiche zwischen den Phasen s_I und s_{II} zur Phase s_{III} bzw. zu der in dieser Arbeit gefundenen neuen Phase ist a priori nicht möglich. Messungen an Mischungen zeigten aber, daß sich die Phase s_{II} in die bis dahin unbekannte Phase umwandelt, die sich dann ihrerseits in die Phase s_{III} umwandelt. Die neu gefundene Phase wurde in Fortführung der Numerierung als Phase s_{IV} bezeichnet. Abbildung 12a zeigt ein Aufheizthermogramm bei ca. 137 MPa. Neben dem $s_{III} \rightarrow s_I$ -Peak wird noch ein weiterer Peak beobachtet, der Tendenz zur Aufspaltung zeigt. Die Abbildungen 12b und 12c geben Aufheizthermogramme bei Drücken wieder, bei denen die Aufspaltung vollständig ist.

Es fällt auf, daß der Peak der $s_{II} \rightarrow s_{IV}$ -Umwandlung mit steigendem Druck eine zunehmend flachere Form aufweist, während die anderen Peaks ihre Formen weitgehend beibehalten. Die gemessenen p-T-Werte sind in Tabelle 3 zusammengefaßt, das resultierende Phasendiagramm wird in Abbildung 14b wiedergegeben.

In Abbildung 13 ist neben einem Aufheizthermogramm (b) auch das zugehörige vorangegangene Abkühlthermogramm (a) dargestellt: Die Phase s_I wandelte sich beim Abkühlen bei 226.4 K und 197.6 MPa in die Phase s_{III} um. Diese Phase bildete bei 217.9 K und 196.2 MPa die Phase s_{IV} . Bei weiterem Abkühlen wurde der zu erwartende $s_{IV} \rightarrow s_{II}$ -Peak nicht beobachtet, obwohl beim anschließenden Aufheizen der Peak der $s_{II} \rightarrow s_{IV}$ -Umwandlung registriert wurde. Ein entsprechendes Verhalten beobachtete Würflinger [35] beim undeuterten Cyclohexan bei Umwandlungen zwischen den Phasen s_{II} und s_{III} . Offensichtlich verläuft die $s_{IV} \rightarrow s_{II}$ -Umwandlung des perdeuterten Cyclohexans so langsam, daß sie mittels der benutzten DTA-Apparatur nicht mehr registriert werden konnte.

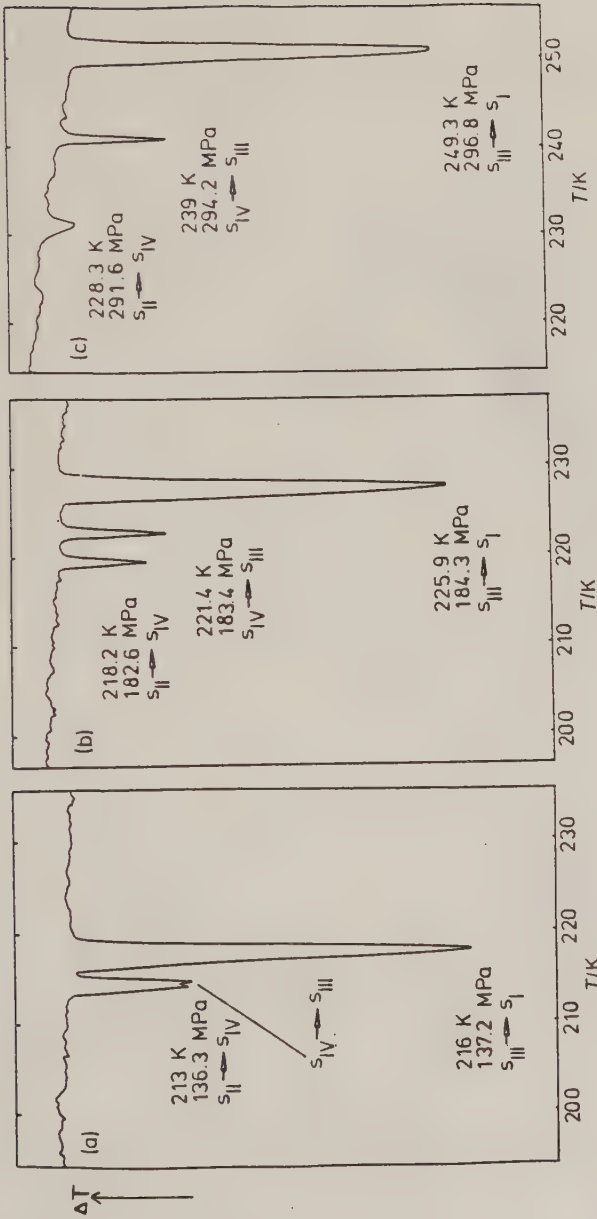


Abb 12: Aufheizthermogramme von C_6D_{12} bei verschiedenen Drücken; (a): nahezu vollständige gegenseitige Überlappung des $s_{II} \rightarrow s_{IV}$ -Peaks mit dem $s_{IV} \rightarrow s_{III}$ -Peak; (b) und (c): die bei höheren Drücken getrennt auftretenden Peaks

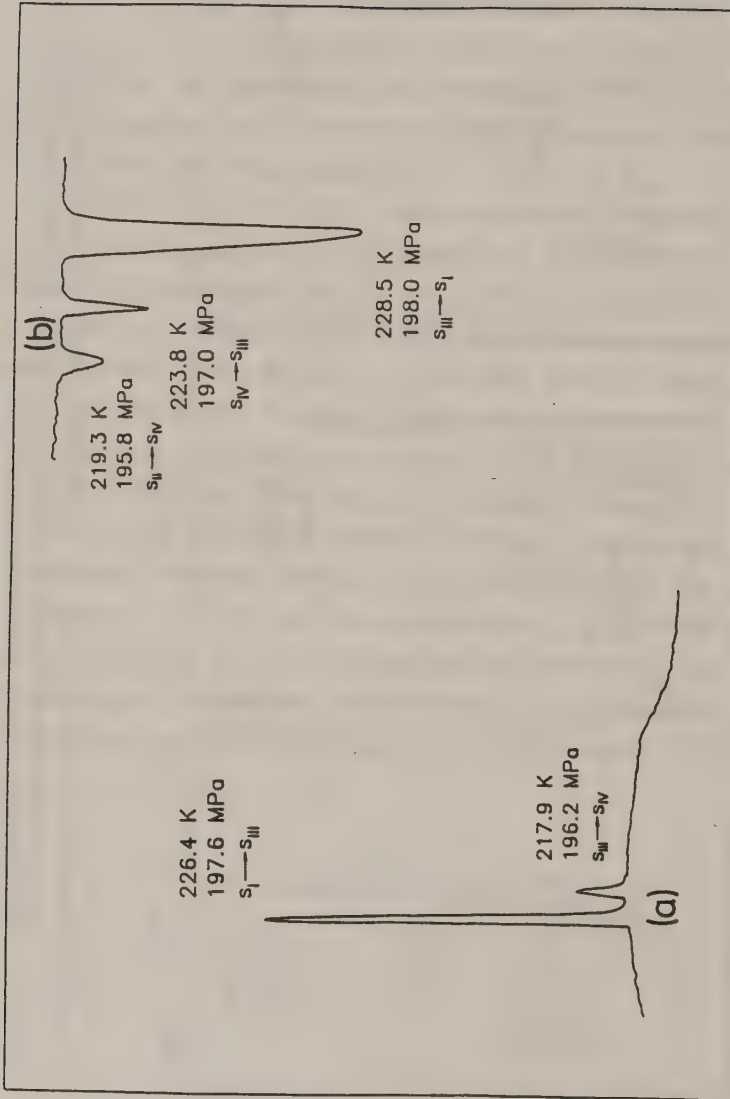


Abb. 13: Abkühl- (a) und Aufheizthermogramm (b) von C_6D_{12} unter Druck; nach dem Auftreten des $S_{III} \rightarrow S_{IV}$ -Peak wurde noch weiter heruntergekühlt: Beim darauffolgenden Aufheizen trat ein $S_{II} \rightarrow S_{IV}$ -Peak auf.

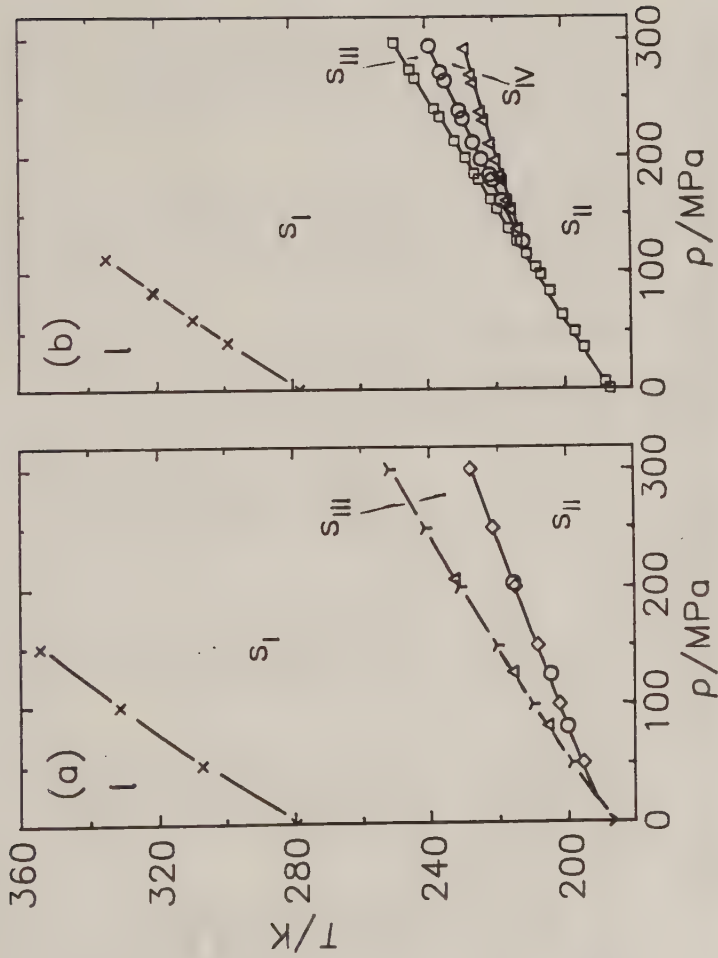


Abb. 14: Phasendiagramme von Cyclohexan; (a): C_6H_{12} [4]; (Δ , $\circ$) - Symbole auf den Koexistenzkurven stammen von eigenen, überprüften Messungen; (b): C_6D_{12}

Tabelle 3: Phasenumwandlungstemperaturen von perdeutertem Cyclohexan als Funktion des Druckes

$S_{II} \rightarrow S_I$		$S_{II} \rightarrow S_{IV}$		$S_{IV} \rightarrow S_{III}$		$S_{III} \rightarrow S_I$		$S_I \rightarrow I$	
p/MPa	T/K	p/MPa	T/K	p/MPa	T/K	p/MPa	T/K	p/MPa	T/K
0,1	186,5	136,3	213,0	126,0	211,9	126,2	213,5	0,1	277,9
6,0	187,8	153,2	214,9	161,3	217,9	137,2	216,0	40,6	299,0
35,6	193,9	160,9	216,0	179,0	220,6	153,9	219,2	60,5	309,2
49,1	196,7	178,5	217,6	183,4	221,4	162,0	221,0	83,5	320,6
63,3	200,3	182,6	218,2	197,0	223,8	179,5	224,6	84,4	321,0
83,7	203,9	195,8	219,3	211,2	226,2	184,3	225,9	112,8	334,6
97,8	206,6	209,8	220,8	231,6	229,2	198,0	228,5		
104,0	208,1	230,0	222,7	238,6	230,2	212,3	231,6		
115,5	210,8	237,2	223,6	264,4	234,3	233,2	236,0		
		262,1	225,9	271,6	235,7	240,3	237,6		
		269,3	226,5	294,2	239,0	266,6	243,2		
		291,6	228,3			274,0	244,7		
						296,8	249,3		

Durch Vergleich der Peakflächen innerhalb eines Thermogramms wurde eine Abschätzung der Verhältnisse der Umwandlungsenthalpien durchgeführt. Als Bezugspeak diente jeweils der Peak der $s_{III} \rightarrow s_I$ -Umwandlung. In Abbildung 15 sind die Verhältnisse der Umwandlungsenthalpien als Funktion des Drucks aufgetragen. Man erkennt, daß sich die Umwandlungsenthalpien im Rahmen der Meßgenauigkeit von ca. 10 % über den vermessenen Druckbereich nicht ändern. Die relativ große Umwandlungsenthalpie der $s_{III} \rightarrow s_I$ -Umwandlung legt den Schluß nahe, daß die Phase s_I als einzige von den in dieser Arbeit gefundenen Phasen des C_6D_{12} plastische Eigenschaften aufweist. In Tabelle 4 sind die Peakflächenverhältnisse für die einzelnen Messungen sowie aus allen acht Messungen berechneten Mittelwerten eingetragen.

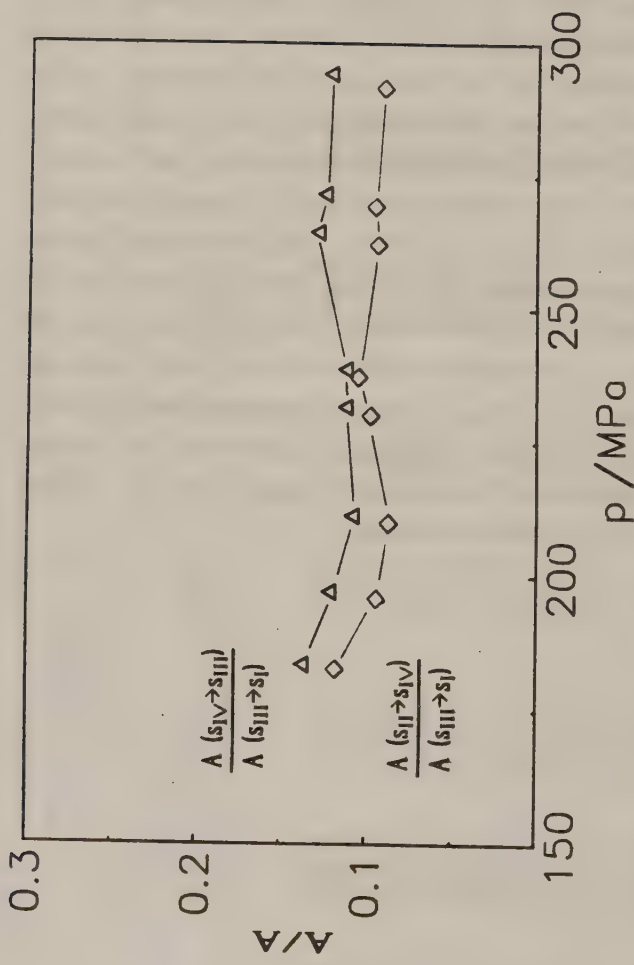


Abb. 15: Peakflächen- bzw. Umwandlungsenthalpieverhältnisse bei C_6D_{12} als Funktion des Druckes. Als Referenzpeak dient der Peak der $s_{III} \rightarrow s_I$ -Umwandlung.

Tabelle 4: Peakflächenverhältnisse von C₆D₁₂ unter Druck

Phasenumwandlung	p/MPa	Peakfläche (willk. Einh.)	Peakflächenverhältnis $\frac{A(s_{II} \rightarrow s_{IV})}{A(s_{II} \rightarrow s_{II})}$ $\frac{A(s_{II} \rightarrow s_{II})}{A(s_{II} \rightarrow s_{II})}$	Peakflächenverhältnis $\frac{A(s_{II} \rightarrow s_{IV})}{A(s_{II} \rightarrow s_{II})}$ $\frac{A(s_{II} \rightarrow s_{II})}{A(s_{II} \rightarrow s_{II})}$
s _{II} → s _{IV} s _{IV} → s _{II} s _{II} → s _I	182,6 183,4 184,3	0,019 0,022 0,161	0,118	0,136
s _{II} → s _{IV} s _{IV} → s _{II} s _{II} → s _I	195,8 197,0 198,0	0,018 0,023 0,191	0,094	0,120
s _{II} → s _{IV} s _{IV} → s _{II} s _{II} → s _I	209,8 211,2 212,3	0,016 0,020 0,182	0,087	0,107
s _I → s _{II} s _{II} → s _{II} s _{II} → s _I	230,0 231,6 233,2	0,018 0,020 0,184	0,098	0,111
s _{II} → s _{II} s _{II} → s _{II} s _{II} → s _I	237,2 238,6 240,3	0,018 0,019 0,171	0,105	0,111
s _{II} → s _{IV} s _{IV} → s _{II} s _{II} → s _I	262,1 264,4 266,6	0,014 0,019 0,149	0,094	0,128
s _I → s _{II} s _{II} → s _{II} s _{II} → s _I	269,3 271,6 274,0	0,016 0,020 0,167	0,096	0,124
s _{II} → s _{II} s _{II} → s _{II} s _{II} → s _I	291,6 294,2 296,8	0,013 0,018 0,149	0,091	0,121
Mittelwerte:				0,098

3.4.3.3 Thermodynamische Ergebnisse

Mit Hilfe der Clausius-Clapeyron-Gleichung wurden die Volumensprünge der Schmelzumwandlung und der $s_{II} \rightarrow s_I$ -Umwandlung bei 0.1 MPa ermittelt. Die für die Berechnung notwendigen Werte für die zugehörigen Umwandlungsenthalpien wurden der Literatur entnommen.

Tabelle 5 faßt einige thermodynamische Ergebnisse zusammengefaßt. Zum Vergleich sind auch Literaturdaten der undeuterten Verbindung mitaufgeführt.

Vernachlässigt man die Druckabhängigkeit der Umwandlungsenthalpie der $s_{II} \rightarrow s_I$ - und der $s_{II} \rightarrow s_{III}$ -Umwandlung, so lassen sich über die Peakflächenverhältnisse der $s_{II} \rightarrow s_{IV}$, $s_{IV} \rightarrow s_{III}$ und der $s_{III} \rightarrow s_I$ -Umwandlung mit Hilfe der bekannten Umwandlungsenthalpie der $s_{II} \rightarrow s_I$ -Umwandlung bei 0.1 MPa, Umwandlungsenthalpien für die drei Fest-Fest-Umwandlungen abschätzen. Hierbei geht man davon aus, daß sich die Umwandlungsenthalpie der $s_{II} \rightarrow s_I$ -Umwandlung am $s_I + s_{II} + s_{III}$ -Tripelpunkt additiv aus der $s_{II} \rightarrow s_{III}$ - und der $s_{III} \rightarrow s_I$ -Umwandlungsenthalpie zusammensetzt. Entsprechende Zusammenhänge sollen auch am $s_{II} + s_{III} + s_{IV}$ -Tripelpunkt gelten. Die hiernach für die Umwandlungsenthalpien gewonnenen Werte sind in Tabelle 5 durch ¹⁾ gekennzeichnet.

Phasenübergang	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{T}{\text{K}}$	$\frac{T}{\text{K}}$	$\frac{T}{\text{K}}$	$\frac{dT/dp}{\text{K} \cdot \text{MPa}^{-1}}$	$\frac{\Delta H_m}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{10^6 \Delta V_m}{\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}$
C_6D_{12}							
$S_I \rightarrow I$	0,1	278	277,2	[53]	0,54	2620 [53]	5,1
$S_{II} \rightarrow S_I$	0,1	186	186,0	[53]	0,21	6810 [53]	7,8
$S_{III} \rightarrow S_I$	200				0,21	5590 ¹⁾	
$S_{II} \rightarrow S_{IV}$	200				0,10	550 ¹⁾	
$S_{IV} \rightarrow S_{III}$	200				0,16	670 ¹⁾	
C_6H_{12}							
$S_I \rightarrow I$	0,1	279			0,55	2730	5,3 [*]
$S_{II} \rightarrow S_I$	0,1	186			0,27	6686	9,7 [*]

* Sämtliche Daten für C_6H_{12} sind der Literatur [35-38] entnommen.

¹⁾ geschätzte Werte (Erläuterung siehe Kapitel 3.4.3.3)

Tabelle 5: Thermodynamische Eigenschaften von C_6D_{12} und C_6H_{12}

3.5 C₆D₁₂/C₆H₁₂-Mischungen

Die Untersuchung von Mischungen bzw. die Interpretation der Ergebnisse erfolgte unter der Annahme einer völligen Mischbarkeit der Komponenten, was bei so ähnlichen Verbindungen, wie sie undeutleriertes und perdeutleriertes Cyclohexan offensichtlich darstellen, gerechtfertigt erscheint.

3.5.1 Herstellung der Mischungen

Um ein Verunreinigen der Substanz durch Luftfeuchtigkeit mit Sicherheit auszuschließen, wurden die Mischungen unter einer mit Phosphorpentoxid getrockneten Argonatmosphäre im Handschuhkasten hergestellt. Die Verbindungen wurden mittels Spritzen aus den Vorratsgefäßen schnell in ein Präparateglas pipettiert. Um Fehler des Mischungsverhältnisses durch Verdunsten möglichst klein zu halten, wurde stets die im Überschuß eingesetzte Komponente vorgelegt. Die Gesamtmenge der Mischung war auf ca. 1 ml bemessen. Nach Verkapseln und Schütteln des Präparateglases konnten Meßzellen mit der Mischung gefüllt werden. Die noch verbleibende Menge diente zur Kontrolle des Mischungsverhältnisses mittels der in Kapitel 3.4.1 erwähnten GC-Säule.

3.5.2 Phasenverhalten von C_6D_{12}/C_6H_{12} -Mischungen

Wird der perdeuterierten Verbindung in zunehmendem Maß undeuteriertes Cyclohexan zugemischt, so verschiebt sich der $s_I + s_{II} + s_{III}$ -Tripelpunkt zu tieferen, der $s_{II} + s_{III} + s_{IV}$ -Tripelpunkt zu höheren Drücken. In Abbildung 16 sind Phasendiagramme verschiedener Mischungen für den festen Bereich wiedergegeben. Die wesentlichen Unterschiede zwischen diesen Phasendiagrammen sind durch die unterschiedlichen Lagen der beiden Tripelpunkte gekennzeichnet. Von dem Phasendiagramm der reinen perdeuterierten Verbindung ausgehend, erkennt man, daß sich mit zunehmender Zumischung an undeuterierter Spezies der $s_I + s_{II} + s_{III}$ -Tripelpunkt zu tieferen Drücken bewegt, während die $s_{II} \rightarrow s_{IV}$ -Phasengrenze sich zu höheren Drücken hin verschiebt, so daß bei einer Mischung mit einem größeren Volumenbruch als ca. 0.67 an C_6H_{12} der $s_{II} + s_{III} + s_{IV}$ -Tripelpunkt bei knapp 300 MPa, d.h. dem mit dieser Apparatur höchsten zugänglichen Druck, beobachtet wurde. Tabelle 6 (Anhang) gibt die p-T-Daten aller vermessenen Mischungen wieder. In Tabelle 7 (Anhang) sind die Tripelpunktsdrücke und -temperaturen von C_6D_{12} , C_6H_{12} und C_6D_{12}/C_6H_{12} -Mischungen zusammengefaßt.

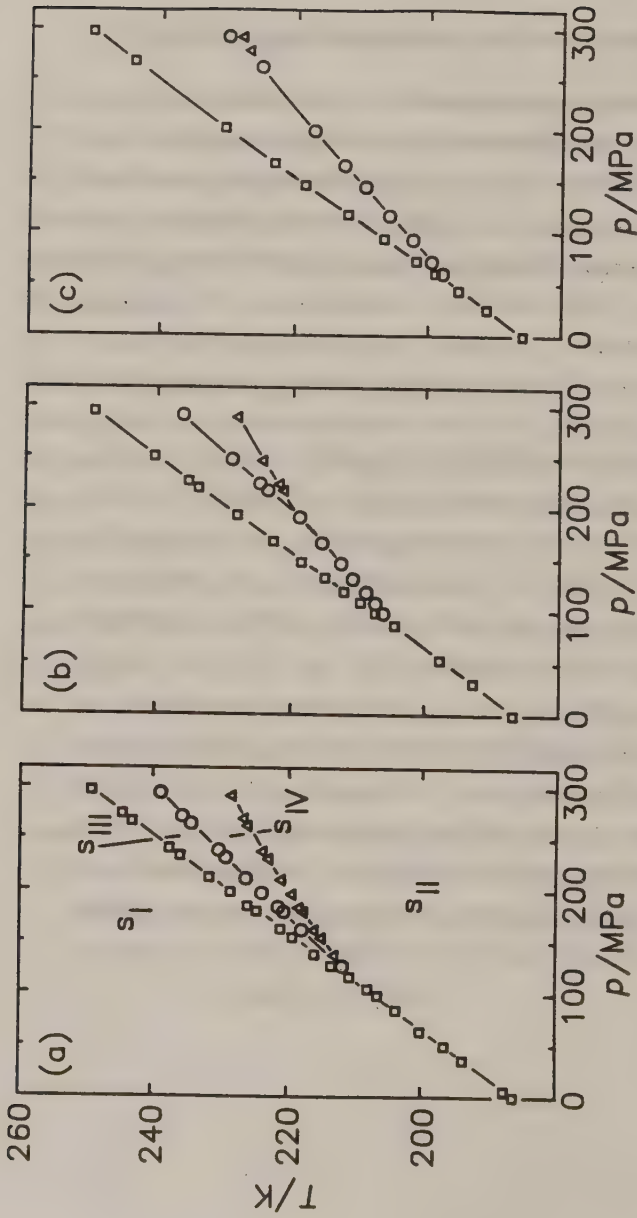


Abb. 16: Phasendiagramm von C_6D_{12} im Vergleich zu Phasendiagrammen verschiedener Mischungen C_6D_{12}/C_6H_{12} im festen Bereich; $X = C_6D_{12} + (1 - X) \bullet C_6H_{12}$ (a); $X = 1$; (b); $X = 0.75$; (c); $X = 0.33$; $X =$ Volumenbruch

Abbildung 17 zeigt ein Abkühlthermogramm mit dem dazugehörigen Aufheizthermogramm einer Mischung mit einem C_6D_{12} -Volumenbruch von 0.75 bei einem Druck, der zwischen den beiden Tripelpunktsdrücken liegt. Man erkennt die Abkühlpeaks der $s_I \rightarrow s_{III}$ - und der $s_{III} \rightarrow s_{II}$ -Phasenumwandlung. Beim anschließenden Aufheizen wurden die zugehörigen Aufheizpeaks beobachtet. Entsprechende Thermogramme konnten für die reine perdeuterierte Verbindung auf Grund der sehr eng nebeneinanderliegenden Tripelpunkte nicht aufgezeichnet werden.

Ab einer gewissen Konzentration an undeuteriertem Cyclohexan flachte der Peak der $s_{III} \rightarrow s_{II}$ -Umwandlung zunehmend ab. Man vergleiche hierzu das Abkühlthermogramm der Mischung mit dem Volumenbruch von 0.75 an C_6D_{12} in Abbildung 17a mit dem Abkühlthermogramm einer Mischung mit einem Volumenbruch von 0.33 an C_6D_{12} , bei etwa gleichem Meßdruck in Abbildung 18a.

Abbildung 19 zeigt Abkühl- und Aufheizthermogramm einer Mischung mit einem Volumenbruch von 0.17 an perdeuterierter Spezies bei ca. 136 MPa. Im Gegensatz zur Abkühlkurve dieser Mischung bei ca. 93 MPa (Abb.20) ist hier praktisch kein $s_{III} \rightarrow s_{II}$ -Peak mehr zu beobachten. Beim anschließenden Aufheizen wurde aber, wie in Abbildung 19b zu sehen, ein entsprechender $s_{II} \rightarrow s_{III}$ -Peak registriert.

Wahrscheinlich verringert sich die Umwandlungsgeschwindigkeit bei Mischungen von perdeuterierter mit undeuterierter Spezies mit abnehmender Konzentration an perdeuterierter Verbindung sowie mit steigendem Druck, so daß die $s_{III} \rightarrow s_{II}$ -Umwandlung nicht mehr registriert werden konnte.

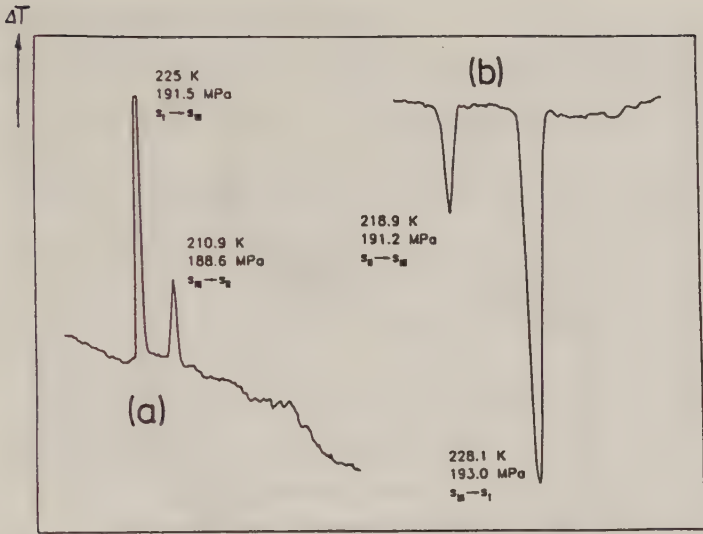


Abb. 17: Abkühl- (a) und Aufheizthermogramm (b) einer C_6D_{12}/C_6H_{12} -Mischung mit einem Volumenbruch $X = 0.75$ an C_6D_{12} bei ca. 191 MPa

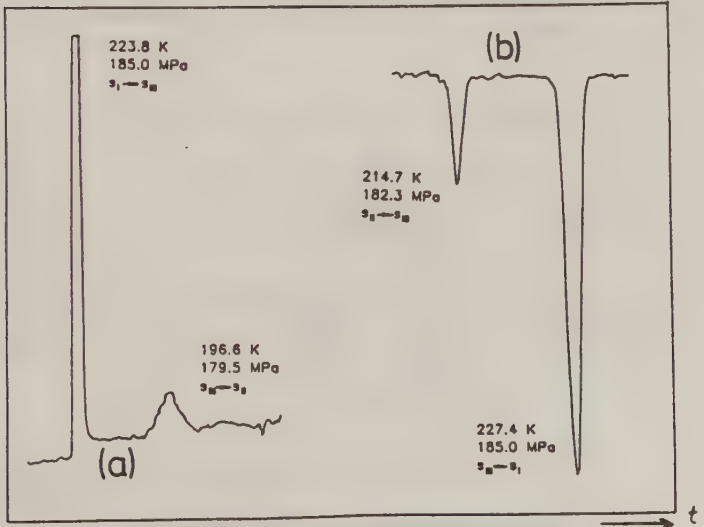


Abb. 18: Abkühl- (a) und Aufheizthermogramm (b) einer C_6D_{12}/C_6H_{12} -Mischung mit einem Volumenbruch $X = 0.33$ an C_6D_{12} bei ca. 183 MPa

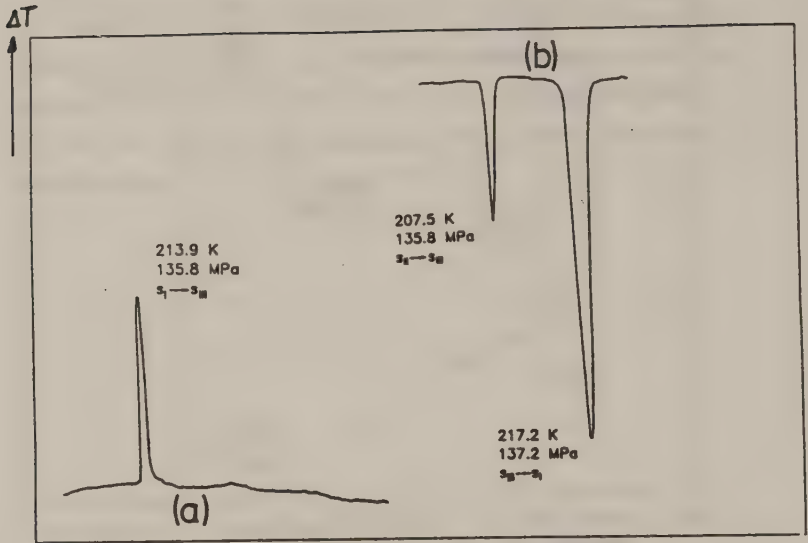


Abb. 19: Abkühl- (a) und Aufheizthermogramm (b) einer C_6D_{12}/C_6H_{12} -Mischung mit einem Volumenbruch $X = 0.17$ an C_6D_{12} bei ca. 136 MPa

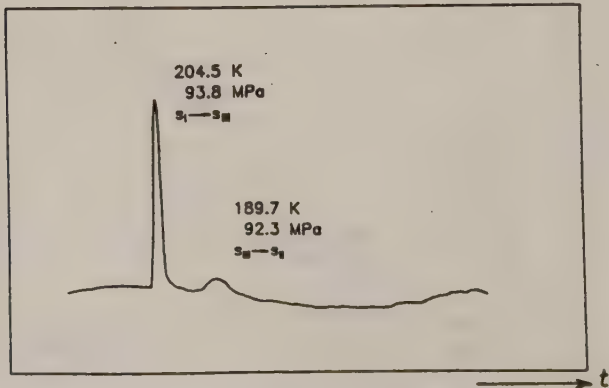


Abb. 20: Abkühlthermogramm einer C_6D_{12}/C_6H_{12} -Mischung mit einem Volumenbruch $X = 0.17$ an C_6D_{12} bei ca. 93 MPa

3.5.3 Diskussion der Ergebnisse

Wie aus Tabelle 5 hervorgeht, zeigt die Perdeuterierung hinsichtlich der Lage der Umwandlungstemperaturen bei Normaldruck einen minimalen Effekt. Ähnliches trifft auch für die Umwandlungsenthalpien und den Volumensprung für die Schmelzumwandlung zu, während der Volumensprung der $s_{II} \rightarrow s_I$ -Umwandlung des perdeuterierten Cyclohexans geringfügig niedriger liegt als der der undeuterierten Verbindung.

Wesentliche Unterschiede im Phasenverhalten von C_6H_{12} und C_6D_{12} wurden erst bei höheren Drücken beobachtet:

- a) Die druckinduzierte Phase s_{III} von C_6D_{12} ist erst bei erheblich höheren Drücken existent als die entsprechende Phase der undeuterierten Verbindung.
- b) Perdeuteriertes Cyclohexan weist eine druckinduzierte Phase s_{IV} auf, die bei C_6H_{12} nicht beobachtet wurde.

Der Grund für das Vermessen von C_6D_{12}/C_6H_{12} -Mischungen lag unter anderem darin, entscheiden zu können, welche der beiden druckinduzierten Phasen des perdeuterierten Cyclohexans der Phase s_{III} der undeuterierten Verbindung entspricht. Um hier eine Zuordnung vornehmen zu können, wurden die Tripelpunkts-

drücke der Mischungen sowie die der Reinstoffe als Funktion des Volumenbruchs der perdeuterierten Verbindung aufgetragen. Das Diagramm in Abbildung 21a gibt die Auftragung für den "unteren" ($s_I + s_{II} + s_{III}$)-Tripelpunkt wieder. Man erkennt, daß die Tripelpunkte auf einer Kurve liegen, die sich recht gut auf den in der Literatur [35] angegebenen Tripelpunkt der reinen undeuterierten Spezies extrapolieren läßt. Dieser Befund gab Anlaß, die am "unteren" Tripelpunkt mit den Phasen s_I und s_{II} im Gleichgewicht stehende Phase in Anlehnung an die Phasenbezeichnung bei der undeuterierten Verbindung als Phase s_{III} zu bezeichnen. Analog zu Abbildung 21a sind in Abbildung 21b die Drücke für die "oberen" ($s_{II} + s_{III} + s_{IV}$)-Tripelpunkte als Funktion des Volumenbruchs der undeuterierten Spezies eingetragen. Da bei einem Volumenbruch von ca. 0.67 an C_6H_{12} der "obere" Tripelpunkt in den Bereich des mit dieser Apparatur zu erreichenden Drucks rückt, kann nichts darüber ausgesagt werden, ob sich bei weiterem Zumischen undeuterierter Verbindung der "obere" Tripelpunkt dementsprechend zu höheren Drücken verschiebt, so daß möglicherweise auch die reine undeuterierte Verbindung bei genügend hohen Drücken eine entsprechende Phase s_{IV} bildet. Der Druck für das Auftreten der Phase s_{IV} kann dann aus der Extrapolation der Geraden auf den Volumenbruch der reinen undeuterierten Spezies in Diagramm 21b abgelesen werden. Er ergibt sich zu 315 MPa.

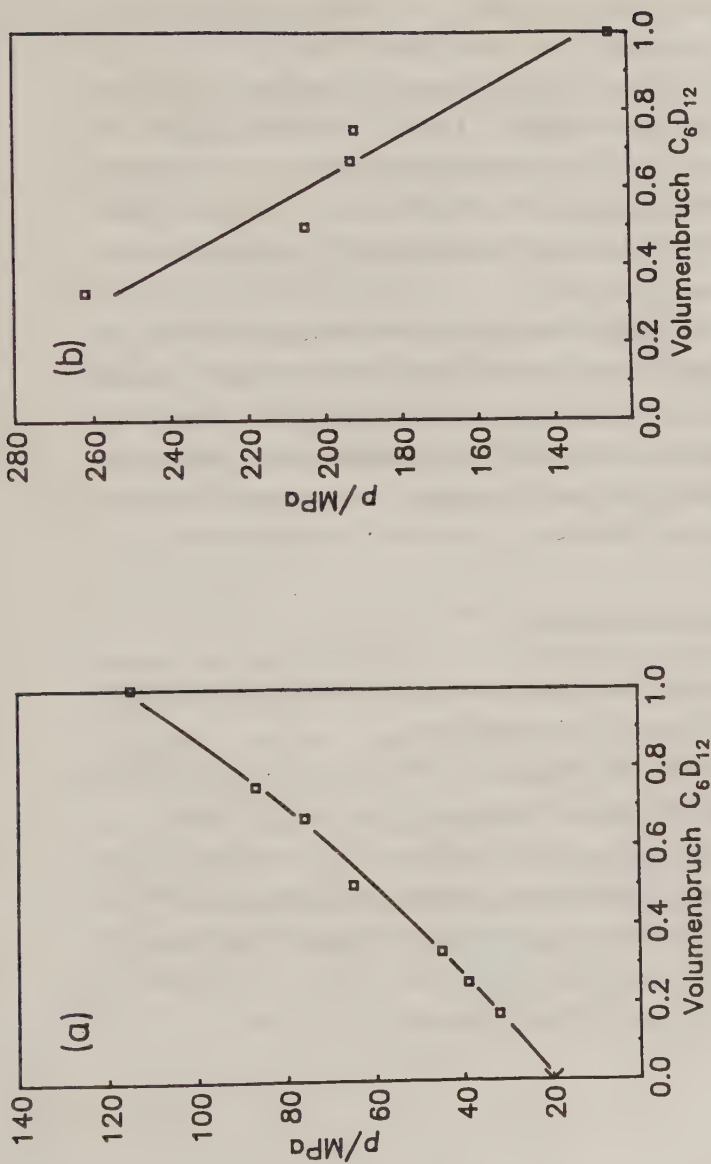


Abb. 21: Tripelpunktdrücke von C_6D_{12}/C_6H_{12} -Mischungen als Funktion der Zusammensetzung

(a): $s_I + s_{II} + s_{III}$ -Tripelpunkte; (b): $s_{II} + s_{III} + s_{IV}$ -Tripelpunkte

Was das Phasenverhalten von perdeuteriertem Cyclohexan anbelangt, kann abschließend gesagt werden, daß sich das Phasendiagramm dieser Verbindung beim Zumischen von undeuterierter Spezies erwartungsgemäß dem Phasendiagramm der undeuterten Verbindung annähert. Diese Beobachtung stützt die Ergebnisse der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen an perdeuteriertem Cyclohexan.

Der bei C_6D_{12} beobachtete Polymorphismus mag auf verschiedene, energetisch dicht nebeneinander liegende mögliche Kristallstrukturen zurückzuführen sein. Eine gleichlautende Erklärung gibt Kitaigorodsky [54] im Zusammenhang mit der Erklärung des Phasenverhaltens bei n-Alkanen.

3.6 Fehlerabschätzung

Die Fehler bei Temperatur- und Druckmessung werden auf 0.5 K bzw. 0.5 MPa geschätzt.

Der Fehler der Steigungen der Koexistenzkurven dT/dp wird auf 4 %, der der Volumensprünge bei 5 % liegen.

Zur Auswertung der Ergebnisse der Messungen an den C_6D_{12}/C_6H_{12} -Mischungen wurden die jeweiligen Solleinswaagen zugrundegelegt. Bei deren Überprüfung mittels GC ergaben sich Sollwertabweichungen von den Einwaagen für die Mischungsverhältnisse von bis zu ca. 10 %.

4 p-V-T-Apparatur

4.1 Gesamtaufbau der p-V-T-Apparatur

Zur Ermittlung der p-V-T-Daten wurde in dieser Arbeit eine von Landau [55, 56] konstruierte, und in der Folgezeit von Wisotzki [28] und Briesse [57] modifizierte dilatometrische Apparatur verwendet.

In Abbildung 22 ist der Gesamtaufbau der Apparatur schematisch dargestellt. Die Meßsubstanz (MS) befindet sich in der zylindrischen Meßzelle (MZ) und ist durch einen den Druck übertragenden Kolben (K) vom Druckgas getrennt. Verschiebungen dieses Kolbens auf Grund von Dichteänderungen der Substanz werden auf einen in den Stab harteingelöteten Ferritkern, der sich mit dem Stab in der Hochdruckkapillare (HK) befindet, übertragen und mittels der thermostatisierten Spule (SP), die mit einem Trägerfrequenzmeßverstärker (TFMV) zu einer Wheatstoneschen Brücke zusammengeschaltet ist, registriert. Die Meßzelle befindet sich in dem Autoklaven (A), der von einem Heiz- und Kühlmantelsystem (HKM) umgeben ist. Dieses System wird mit Methanol aus dem Kryostaten (KR) b.z.w. mit flüssigem Stickstoff als Kühlmittel beschickt. Das Abkühlen mittels flüssigem Stickstoff wird ebenfalls

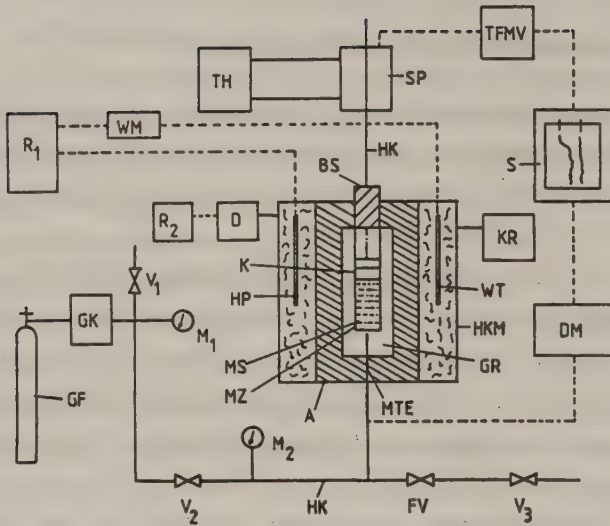


Abb. 22: Blockdiagramm der p-V-T-Gesamtapparatur [22]

A - Autoklav, BS - Bridgman-Stempel, D - Dewar-Gefäß, DM - Digitalmultimeter, FV - Feinregulierventil, GF - Gasflasche, GK - Gaskompressor, HK - Hochdruckkapillare, HKM - Heiz- und Kühlmantel, HP - Heizpatrone, K - Kolben, KR - Kryostat, M_{1-2} - Manometer, MS - Meßsubstanz, MTE - Meßthermoelement, MZ - Meßzelle, R_{1-2} - Regler, S - Schreiber, SP - Spule, TH - Thermostat, TMFV - Trägerfrequenzmeßverstärker, V_{1-3} - Hochdruckventile, WM - Widerstandsmeßbrücke, WT - Pt-Widerstandsthermometer

wie das Aufheizen durch Regelkreise (R_2 , D; WT, WM, R_1 , HP) gesteuert, deren Meßfühler (hier Pt 100 Widerstände) in Bohrungen des Temperiermantels untergebracht sind. Die Registrierung der Meßtemperatur und der Kolbenstellung erfolgt über einen Zweikanalschreiber (S). Als Druckmedium dient mittels eines Hochdruckmembrankompressors (GK) verdichteter Stickstoff, der durch eine Bohrung in den Autoklaven geleitet wird. Die Temperaturmessung erfolgt mit einem Chromel-Alumel-Thermoelement (MTE), das durch die oben erwähnte Bohrung in das Autoklaveninnere hineinragt.

In den folgenden Kapiteln werden die wesentlichen Teile der Apparatur näher beschrieben.

4.2.1 Der Autoklav

Der Autoklav dient der Aufnahme der Meßzelle. Er ist aus Amagnit 3934 gefertigt, wurde von Landau [55] für Drücke bis zu 350 MPa und einen Temperaturbereich von 70 bis 320K ausgelegt. In Abbildung 23 ist der Autoklav (a) im Längsschnitt dargestellt.

Das Druckgas gelangt durch die Bohrung (d) in den Meßzellenraum (c) des Autoklaven. Der Meßzellenraum wird mittels eines nach dem Bridgman-Prinzip [58] abdichten- den Stempels (i) aus einer gehärteten Kupfer-Beryllium-Legierung verschlossen. Die aus dem gleichen Material gefertigte Schraube (j) greift in das Gewinde (b) des Autoklaven, hält hierdurch den Stempel in seinem Sitz und sorgt somit für die zur Abdichtung nötige Vorspannung. Über den Druckring (k) wird der auf den Stempel wirkende Druck auf die Teflondichtung (l) übertragen. Das Abdichten erfolgt nun durch Anschmiegen der Dichtung an Stempel und Autoklaveninnenwand. Die Dichtung ist unten und oben mit Deltaringen aus Messing versehen, um ein Wegfließen des Dichtmaterials zu verhindern. In das untere Ende des Stempels ist das Gewinde (n) eingearbeitet, mit dem die Meßzelle an den Stempel angeschraubt werden kann. Zwei Schrauben, die in die Gewinde (e) am Boden des Autoklaven greifen, halten denselben auf seiner Unterlage fest.

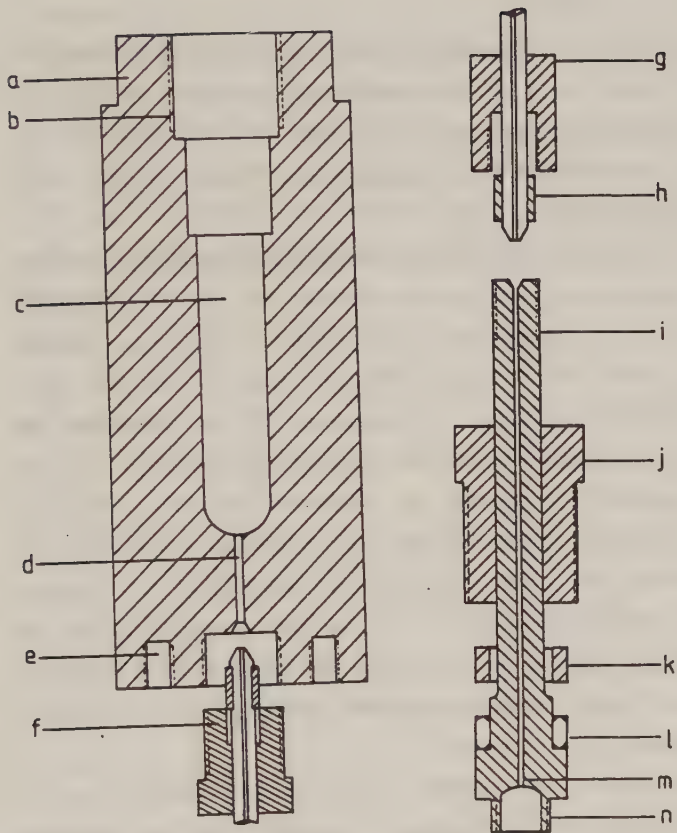


Abb. 23: Autoklav und Bridgmanstempel der p-V-T-Apparatur [30]

a - Autoklav, b - Gegengewinde zu j, c - Meßraum, d - Thermoelementdurchführung und Druckzuleitung, e - Gewinde für Halterungsschrauben, f - Konusverschraubung mit Hochdruckkapillare und Druckring, g - Schraube, h - Kapillare mit Druckring, i - Bridgman-Stempel, j - Schraube, k - Druckring, l - Teflondichtung mit Delta-Ringen, m - Durchführung für Metallstab, n - Gewinde für Meßzelle

4.2.2 Die Meßzelle

Den Kern der Apparatur stellt die zylindrische Meßzelle (Abb. 24) dar, die, wie schon in Kapitel 4.1 erwähnt, die zu vermessende Substanz einschließt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Zellen verwendet, die aus V2A bzw. V4A-Stahl gefertigt waren.

Der den Druck auf die Meßsubstanz übertragende Kolben der Zelle setzt sich aus den Hälften (b) und (f) zusammen, die mit der ringförmigen Indiumdichtung (e) eine Abdichtung nach dem Bridgman-Prinzip bewirken. In die obere Kolbenhälfte (b) ist ein Hohlraum (d) zur Aufnahme der ununterstützten Fläche der unteren Kolbenhälfte (f) eingearbeitet. Damit auch bei niedrigen Drücken, bei denen das Bridgman-Prinzip noch nicht wirksam wird, eine Abdichtung des Meßzellenraums gewährleistet ist, sind in die beiden Kolbenhälften je eine Nut eingefräst, die mit O-Ringen (c) bestückt werden, um ein Austreten von Substanz, b.z.w. ein Eindringen des Druckmediums in das Zelleninnere zu verhindern.

Die obere Kolbenhälfte ist mit einem Gewinde zum Anschrauben des Metallstabs (a) ausgestattet, der zur Übertragung der Kolbenbewegung auf den sich im Feld der Spule befindenden Ferritkern dient.

Mittels des Gewindes (g) kann die Meßzelle mit dem Bridgman-Stempel (i) in Abbildung 23 verbunden und durch eine Madenschraube fixiert werden. Über den Gasdurchlaß (i) wird das Druckgas auf den Kolben der Zelle geleitet. Zum Füllen mit Meßsubstanz ist im Zellenboden eine Bohrung vorgesehen, die mittels der Konusdichtung (k) und zugehöriger Verschraubung (l) verschlossen werden kann.

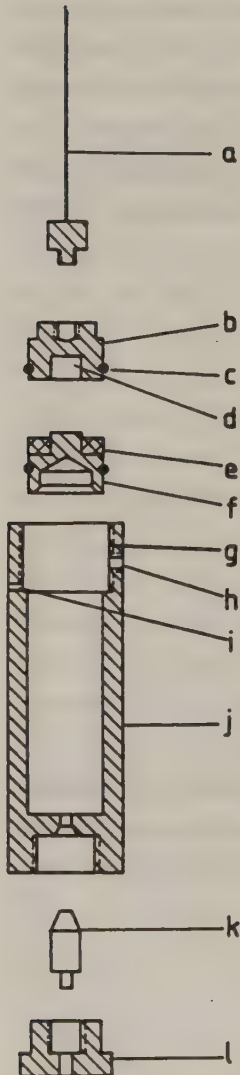


Abb. 24: p-V-T-Meßzelle [30]

- a - Metallstab mit Verschraubung
- b - obere Kolbenhälfte
- c - O-Ring-Dichtung
- d - Hohlraum
- e - Indiumdichtung
- f - untere Kolbenhälfte
- g - Gegengewinde zu n in Abb. 23
- h - Gewinde für Madenschraube
- i - Durchlaß für Druckgas
- j - Meßzelle
- k - Konusdichtung
- l - Verschraubung

4.2.3 Registrierung der Volumenänderung der Meßsubstanz

Der Kolben der Meßzelle ist mit einem Stab verbunden, der durch die Bohrung (m) des Bridgman-Stempels (Abb. 23) aus dem Autoklaven herausgeführt wird. Eine am oberen Ende des Stempels angeschraubte Hochdruckkapillare nimmt den Stab, in den ein Ferritkern harteingelötet ist, auf. Der Ferritkern befindet sich im inhomogenen Feld einer auf 313 K thermostatisierten, an der Kapillaren mittels einer Schraube angeklebten Spule, die mit einem Trägerfrequenzmeßverstärker [F12] eine Wheatstonesche Brückenschaltung bildet.

Tritt eine Volumenänderung der Meßsubstanz ein, so verschiebt sich der Kolben der Meßzelle. Diese Bewegung überträgt sich über den Stab auf den Ferritkern im Spulenfeld. Die hiermit verbundene Verstimmung der Brücke dient als Meßsignal und wird mittels eines Schreibers registriert.

4.2.4 Der Temperiermantel

Da die p-V-T-Messungen isotherm erfolgen, muß die Meßzelle thermostatisierbar sein. Zu diesem Zweck ist der Autoklav rotationssymmetrisch von einem Kühl- und Heizmantel umgeben, mit dessen Hilfe der Autoklav samt Meßzelle auf Temperaturen zwischen 77 und 330 K temperiert

werden kann. Abbildung 25 gibt den Kühl- und Heizmantel im Längsschnitt wieder. Die Meßtemperatur ist nach unten durch die Verwendung von flüssigem Stickstoff als Kühlmedium begrenzt. Materialbedingt beträgt die höchstzulässige Temperatur ca. 330 K.

Zur Thermostatisierung oberhalb der Raumtemperatur sind in den Mantel Bohrungen eingelassen, die sechs Heizpatronen (d) mit einer Gesamtleistung von 100 W an 220 V aufnehmen. Angesteuert werden die Heizpatronen über einen Regler [F13], der mit einem Temperaturmeßgerät [F13] verbunden ist. Als Temperaturmeßfühler dient ein in der Bohrung (k) des Mantels untergebrachtes Pt 100.

Zur Thermostatisierung der Meßzelle im Bereich von ca. 220 bis 300 K dient eine Kühlflüssigkeit, die mittels eines Ultrakryostaten [F14] temperiert und durch den Mantel gepumpt wird. Zu diesem Zweck ist der Mantel mit zehn senkrecht zum Autoklaven verlaufenden Bohrungen (c) mit einem Durchmesser von acht Millimetern versehen, die unten und oben durch jeweils einen Ringkanal (b) miteinander verbunden sind und über die die Kühlflüssigkeit (Methanol) zu- und abgeführt wird.

Um auch Messungen unterhalb von 220 K durchführen zu können, ist der Kühl- und Heizmantel mit einem Kühlraum (i) ausgestattet, der über den Stutzen (e) mit flüssigem Stickstoff beschickt werden kann. Zur Erzielung einer

höheren Verweilzeit des flüssigen Stickstoffs ist der Kühlraum mit Aluminium-Spänen gefüllt. Der verdampfende Stickstoff verläßt den Kühlraum durch die Bohrungen (g) und (h). Eventuell noch flüssiger Stickstoff wird über den Stutzen (j) abgeleitet.

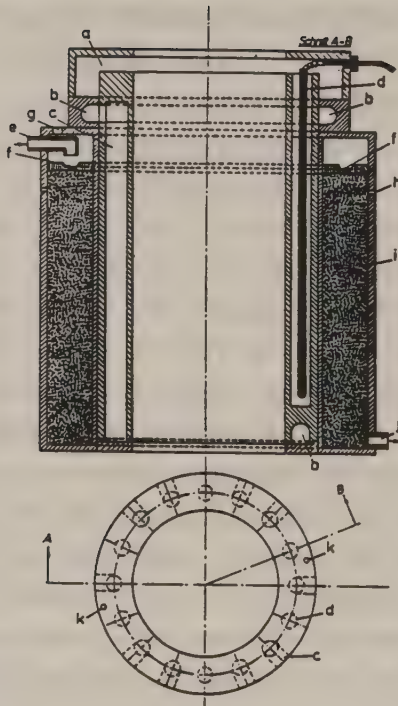


Abb. 25: Temperiermantel der p-V-T-Apparatur [55]

a - ringförmige Abdeckung, b - Ringkanal, c - Bohrungen für Kühlflüssigkeit, d - Bohrungen mit Heizpatronen, e - Einlaßstutzen des Kühlraums, f - umlaufender Kanal mit Bohrungen, g, h - Bohrungen zum Entweichen des verdampften Stickstoffs, i - Kühlraum mit Füllung aus Aluminiumspänen, j - Kühlmittelablauf, k - Bohrungen für Widerstandsthermometer

Zur Versorgung des Kühlraums mit flüssigem Stickstoff diente Landau [55] eine Dampfblasenpumpe, die in ein Dewargefäß eintauchte. Da eine solche Anordnung bedienungsintensiv ist und mit ihr, wie Ledwig [15] fand, nur bis zu ca. 220 K gekühlt werden kann, wurde sie von Riembauer [30] durch ein Fördersystem ersetzt, bei dem der flüssige Stickstoff mittels Prebluft durch einen Flüssigkeitsheber in den Kühlraum gefördert wird. In Abbildung 26 ist diese Anordnung schematisch wiedergegeben.

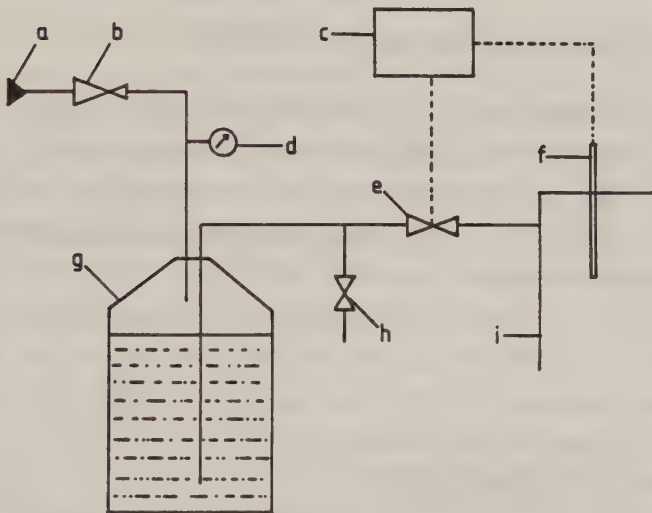


Abb. 26: Stickstoff-Fördersystem der p-V-T-Apparatur [30]

a - Druckluftzufuhr, b - Reduzierventil, c - Regler,
d - Manometer, e - Magnetventil, f - Widerstandsthermometer,
g - Dewargefäß, h - Überdruckventil, i - Kühlraum

Der Stickstoffvorrat befand sich in einem 50 l-Dewargefäß (g). Dieses ist über eine Leitung, in die das Reduzierventil (b) eingebaut ist, mit der Druckluftversorgung (a) verbunden ist. Durch ein in den Stickstoff eintauchendes Rohr wurde das unter einem Überdruck von etwa 0.02 MPa stehende Kühlmedium über das Magnetventil (e) in den Kühlraum (i) gepumpt. Das Magnetventil erhielt seine Steuerimpulse über den Zweipunktregler (c). Als Temperaturreißfühler diente ein Pt 100 (f), das in der Bohrung des Kühl- und Heizmantels untergebracht ist.

4.2.5 Temperaturmessung und -kontrolle

Zur Messung der Substanztemperatur diente ein stahlummanteltes Chromel-Alumel-Thermoelement [F1], das über ein T-Stück in der Hochdruckkapillare in das Autoklaveninnere ragt. Das zugehörige Referenzthermoelement befand sich in einem Eisbad. Die Thermospannung wurde zur Temperaturkontrolle auf einen Kanal des Schreibers [F7] gelegt, mit dem auch die Signale des Trägerfrequenzmeßverstärkers registriert wurden. Bei den Messungen wurden Temperaturschwankungen von einigen zehntel Kelvin beobachtet,

Eine Kalibrierung des Thermoelementpaares wurde von Riembauer [30] vorgenommen. Seine Untersuchungen ergaben keine signifikanten Abweichungen zu den Referenzmessungen.

Da im Rahmen der vorliegenden Arbeit dieselbe Thermo-
elementkombination zur Temperaturmessung und -kon-
trolle diente, wurde auf eine erneute Kalibrierung ver-
zichtet.

4.2.6 Druckmedium, Druckmessung

Als Druckmedium diente Stickstoff [F2], der einer Stahl-
flasche entnommen, mittels eines Hochdruckmembrankom-
pressors [F3] verdichtet und über eine 1/4 Zoll-Kapillare
in den Autoklaven geleitet wurde.

Die Druckmessung erfolgte über ein Präzisionsmanome-
ter [F4] mit einem Meßbereich von 0-400 MPa bei einer
0.5 MPa-Skalierung. Landau fand bei der Kalibrierung
dieses Manometers mit der lehrstuhleigenen Druckwaage
Abweichungen von 0.5 MPa im oberen und weniger als
0.2 MPa im unteren Druckbereich.

4.3 Durchführung der Messungen

4.3.1 Vorbereiten der Apparatur

Bevor die Meßzelle (g) mit Substanz gefüllt werden
konnte, wurde der zweigeteilte Kolben mit O-Ringen aus
Viton [F15] oder Perbunan [F15] und einer zwischen die
Kolbenhälften gelegten ca. 3 mm dicken, in einer von
Riembauer [30] konstruierten Gießform (Abb. 27) selbst-
gegossenen Indiumdichtung bestückt.

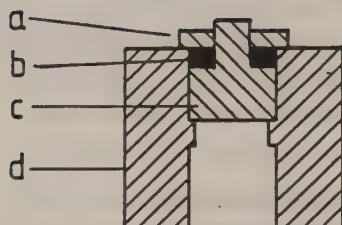


Abb. 27: Dichtungsgießform [30]

a - Scheibe, b - Indium, c - Stempel, d - Metallform

Der Kolben wurde dann in die Zelle eingesetzt und mit Hilfe einer in das Gewinde der Zelle passenden Schraube auf eine bestimmte Tiefe in die Zelle hineingeschoben, so daß das Zellvolumen ca. 2.2 cm betrug. Durch das Konstanthalten der Einwaage brauchten keine, sonst eventuell notwendigen Kalibrierungen für wechselnde Füllmengen durchgeführt werden. Um die Kolbenhälften samt Indiumdichtung fest zu einer Einheit zu verpressen, wurde durch die Bohrung im Boden der Zelle (Abb. 24) kurzzeitig Druckgas von einigen MPa in das Innere der Zelle geleitet. Nach Ablassen des Drucks wurde die Zelle von der Druckleitung getrennt sowie die Schraube

entfernt. Nun konnte die Zelle mittels einer Spritze durch die Bohrung gefüllt werden, wobei darauf geachtet wurde, daß die Zelle überfloß, um Gaseinschlüsse im Zelleninneren zu vermeiden. Nach dem Zuschrauben wurde die Zelle vor dem Zurückwiegen in einem Exsiccator kurzzeitig dem Vakuum ausgesetzt, um die sich in den Gewindegängen befindenden Substanzreste zu verdampfen und so eine Fehlwägung zu verhindern.

Die gefüllte Meßzelle konnte nun nach Verbinden des Stabs mit dem Kolben an den Bridgman-Stempel angeschraubt und in den Autoklaven eingesetzt werden.

Nach dem Anziehen der Stempelverschraubung war die Apparatur zur Messung bereit.

4.3.2 Meßablauf

Nach Durchführung der im vorstehenden Kapitel beschriebenen Arbeiten wurde die Apparatur zur Aufnahme einer Isothermen unter den maximal erreichbaren Druck von ca. 300 MPa gesetzt, die gewünschte Meßtemperatur eingestellt, sowie der Thermostat der Spule eingeschaltet.

Zu Beginn der Messung mußte die Spule mittels einer Klemmschraube an der Hochdruckkapillare oberhalb des Ferritkerns in einer Höhe so befestigt werden, daß der Trägerfrequenzmeßverstärker ein Signal lieferte, welches am unteren Ende des Aufzeichnungsbereichs des Schreibers lag. Nach dieser Spulenjustierung wurde der Druck in Schritten von 10 MPa abgesenkt, wobei nach jeder Druckerniedrigung die Konstanz der Schreiberstellung abgewartet werden mußte, was je nach Temperatur und Druckbereich 20 bis 35 Minuten in Anspruch nahm. Die Schreiberstellung und der zugehörige Druck wurden dann jeweils notiert.

Um zu verhindern, daß bei niedrigen Drücken bei möglicherweise zerstörten O-Ringen Druckgas in die Zelle eindrang, wurden die Messungen nur bis zu etwa 10 MPa herunter durchgeführt. Bei der Auswertung mußten deshalb die Dichtedaten für Normaldruck aus Extrapolationen der Messungen gewonnen werden.

Nach Aufnahme einer Isothermen war eine Druckkorrektur durchzuführen, die die Reibung des Kolbens in der Meßzelle berücksichtigt: Wird der Druck im Autoklaven verringert, dehnt sich die Meßsubstanz in der Zelle aus und schiebt den Kolben nach oben. Bedingt durch die Reibungsverluste steht nach der Verschiebung die Substanz in der Zelle unter einem höheren Druck als das Druckmedium im Autoklaven. Dies bedeutet, daß bei Meßreihen, die mit fallendem Druck aufgenommen werden, der am Manometer abgelesene Druck nach oben hin korrigiert werden muß. Bei Messungen mit steigendem Druck kehren sich die Verhältnisse um. Das Druckmedium steht in diesen Fällen unter einem höheren Druck als die Substanz.

Zur Ermittlung des in der Substanz herrschenden Drucks wurde nach dem Durchmessen einer Isothermen für verschiedene Druckbereiche Teile der Isothermen mit fallendem und steigendem Druck aufgenommen. Die Auftragung der Kolbenstellung in Form von Schreibereinheiten als Funktion des am Manometer abgelesenen Drucks liefert einen Typ Hystereseschleife, wie sie in Abbildung 28 dargestellt ist.

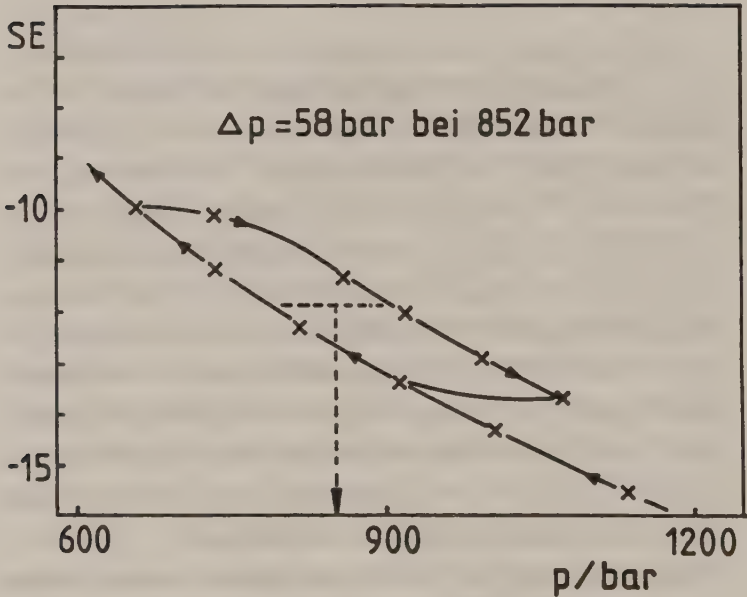


Abb. 28: Bestimmung des Differenzdrucks Δp [30]

Die Hysterese wurde nun ermittelt, indem die Hystereseschleife in dem Bereich parallel zur Druckachse geschnitten wurde, wo die beiden Isothermenäste möglichst parallel zueinander verlaufen, d.h. die Hysterese voll ausgebildet ist. Der Abstand der Schnittpunkte voneinander entspricht dem doppelten Betrag der Hysterese. Für die Hystereseschleife in Abbildung 28 sind das 5.8 MPa, so daß sich für den Differenzdruck zwischen Druckmedium

und Substanz 2.9 MPa ergeben. Dieser Differenzdruck ist, wenn die betreffende Isotherme mit fallendem Druck aufgenommen wurde, dem am Manometer abgelesenen Druck hinzuzuaddieren.

Bei höheren Temperaturen zeigte die Hysterese eine lineare Abhängigkeit vom Druck, wobei der (einfache) Differenzdruck, z.B. für eine 303 K-Isotherme über den gesamten Meßbereich von 300 MPa von ca. 2.3 MPa auf ca. 4.3 MPa anstieg. Zu tiefen Temperaturen hin verstärkte sich die Hysterese erheblich, so daß bei einer 173 K-Isothermen Druckdifferenzen bis zu 20 MPa gemessen wurden. Eine Druckabhängigkeit der Hysterese konnte in diesen Fällen infolge der großen Schwankungsbreite nicht festgestellt werden. Deshalb wurden bei diesen Messungen die für die Hysterese gefundenen Werte für die betreffende Isotherme gemittelt.

4.3.3 Kalibrierung der Spule

Die Verschiebung des Ferritkerns in der Kapillaren wird als Veränderung der Schreiberstellung registriert. Dieses Meßsignal muß in den zurückgelegten Kolbenweg umgerechnet werden, wozu ein Kalibrierfaktor zu bestimmen ist. Zu diesem Zweck wurde statt der Meßzelle die von

Riembauer [30] konstruierte Referenzzelle (Abb. 31) mit feststellbarem Kolben in den Autoklaven eingesetzt. Auf diese Weise konnte der Ferritkern auf einer bestimmten Höhe fixiert werden. Die die Hochdruckkapillare umgebende Spule wurde nun in Umkehrung einer echten Messung an einen mit der Apparatur verbundenen Meßschiebereiter [F16] über einen Feintrieb in 0.1 mm-Schritten relativ zum Ferritkern bewegt.

Die Auftragung des Schreiber signals in Schreiberbreiten als Funktion der Spulenstellung lieferte für einen Bereich von 0.15 mm unter- und oberhalb des Ferritkerns eine Gerade. Abbildung 29 gibt eine Spulenkalisierung bei 293.2 K und die dazugehörige Tabelle der Kalibrierdaten wieder. Aus der Steigung der Geradenfunktion kann nun ein Kalibrierfaktor berechnet werden, mit dessen Hilfe Änderungen der Schreiberstellungen in Volumenänderungen umgerechnet werden können. Es gilt:

$$\frac{\Delta SE \cdot \varnothing}{KF} = \Delta V$$

ΔSE = Differenz zwischen zwei Schreiberstellungen in
Schreiberbreiten (= Schreibereinheiten)

KF = Kalibrierwert der Spule in $\Delta SE/cm$

$\varnothing$ = Meßzellenquerschnitt in cm^2

ΔV = Volumendifferenz in cm^3

Schreiberstellung/SE

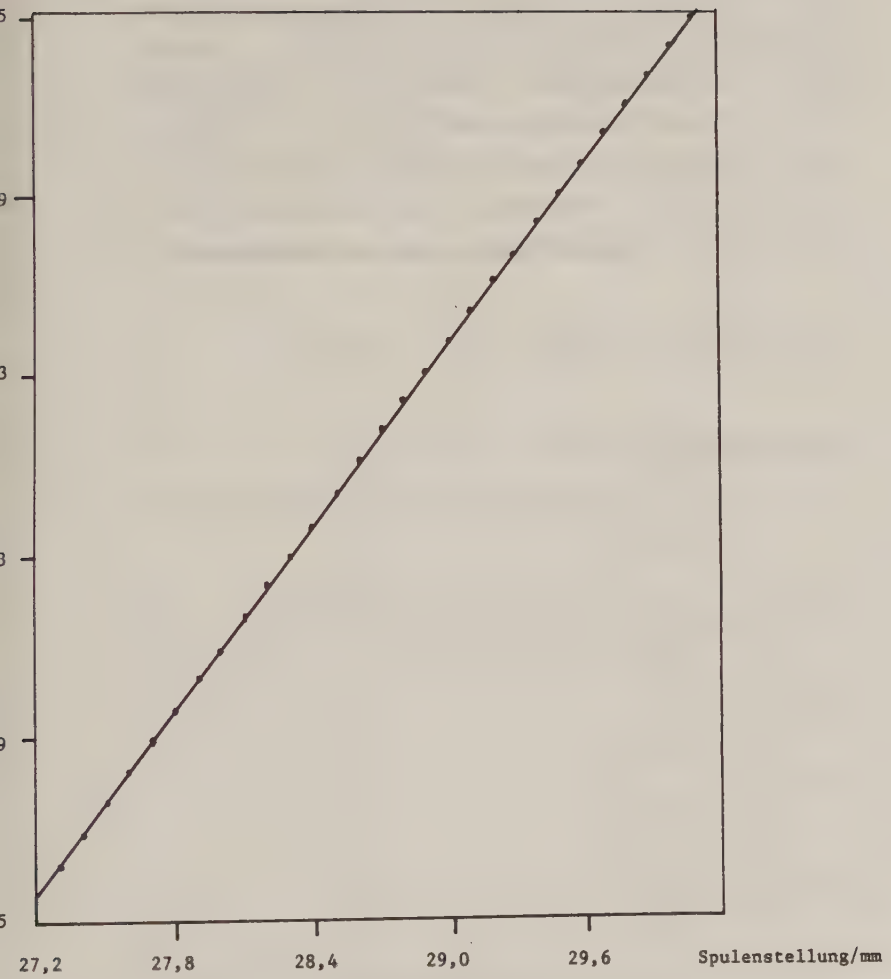


Abb. 29: Spulenkalibrierung bei 293.2 K

Um eine mögliche Temperaturabhängigkeit dieses Faktors berücksichtigen zu können, wurden Spulenkalibrierungen für alle Meßtemperaturen vorgenommen. Tabelle 8 gibt die Ergebnisse dieser Kalibrierungen wieder. In Abbildung 30 sind die Kalibrierfaktoren gegen die zugehörigen Temperaturen aufgetragen. Ein funktionaler Zusammenhang mit der Temperatur ist offensichtlich nicht zu erkennen. Aus diesem Grund wurde zur Umrechnung der

Kalibrierfaktor/(mm SE⁻¹)

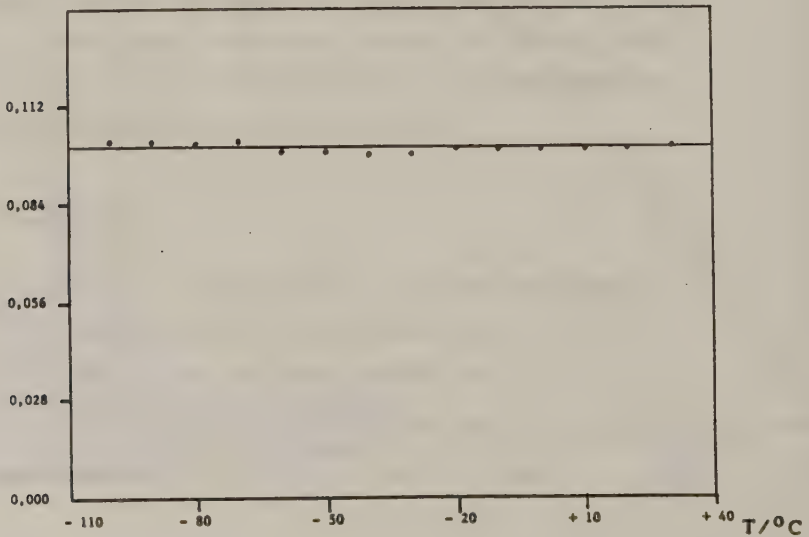


Abb. 30: Überprüfung der Spulenkalibrierungen auf Temperaturabhängigkeit

Schreibersignale in Kolbenverschiebungen der Mittelwert aus allen Kalibrierfaktoren errechnet. Er beläuft sich auf 100.45 Schreiberbreiten pro Zentimeter Kolbenverschiebung. Dieser Wert wurde zur Berechnung aller p-V-T-Daten zugrunde gelegt.

Tabelle 8: Ergebnis der Spulenkalibrierungen

T/°C	Kalibrierfaktor/(mm SE ⁻¹)
- 100	0.1014
- 90	0.1013
- 80	0.1006
- 70	0.1014
- 60	0.0984
- 50	0.0985
- 40	0.0978
- 30	0.0977
- 20	0.0989
- 10	0.0993
0	0.0996
10	0.0994
20	0.0995
30	0.0999

4.3.4 Kalibrierungen der Apparatur

Zur Auswertung einer Isothermenmessung wurden zunächst die Änderungen der Schreiberstellungen mit Hilfe des Kalibrierfaktors der Spule in Kolbenverschiebungen umgerechnet. Der Kolbenweg konnte dann bei Kenntnis des Zellenquerschnitts einer Volumenänderung zugeordnet werden. Bei dieser Berechnung sind folgende Effekte zu berücksichtigen:

- a) Abhängigkeit der bei Normaldruck und Raumtemperatur bestimmten Kolbenfläche von Meßdruck und Meßtemperatur.
- b) Abhängigkeit des Zellvolumens von Meßdruck und Meßtemperatur.
- c) Hysteresen auf Grund von Druckdifferenzen innerhalb und außerhalb der Meßzelle.
- d) Unterschiedliche Ausdehnung des Stabs und des ihn umgebenden Materials bis zur Höhe des Ferritkerns bei Druck- b.z.w. Temperaturänderungen.
- e) Längenänderungen innerhalb des Kolbens bei Druck- b.z.w. Temperaturänderungen.
- f) Ablagerungen des Dichtungsmaterials (Indium) an den inneren Zellenwandungen.

Die unter den Punkten (a) und (b) angesprochenen Effekte lassen sich mit Hilfe der folgenden Beziehungen berücksichtigen. Für die Änderung des Zellenquerschnitts gilt [55]

bei Druckänderungen:

bei Temperaturänderungen:

$$(4-1) \quad \frac{\Delta A}{A_0} = - \frac{2}{E} (1-2\mu) \Delta p \quad (4-2) \quad \frac{\Delta A}{A_0} = - 2\alpha \Delta T$$

ΔA = Flächenänderung

A_0 = Fläche bei + 20 °C und 1 bar

α = linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient

($16 \cdot 10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ bei 0 °C)

ΔT = Temperaturdifferenz in °C

Δp = Druckdifferenz in bar

E = Elastizitätsmodul

(ca. $20 \cdot 10^5 \text{ kp} \cdot \text{cm}^{-2}$ bei +20 °C)

μ = Poissonsche Zahl (= 0.32)

(V4A- und V2A-Stahl besitzen praktisch gleiche Elastizitätsmodule und thermische Ausdehnungskoeffizienten).

Für die Korrekturen ergaben sich 0.0032 % pro K b.z.w. 0.0036 % pro 10 MPa; sie sind damit recht gering.

Für die Änderung des Zellenvolumens gilt

bei Druckänderungen:

bei Temperaturänderungen:

$$(4-3) \quad \frac{\Delta V}{V} = - \frac{3}{E} (1-2\mu) \Delta p \quad (4-4) \quad \frac{\Delta V}{V} = - 3\alpha \Delta T$$

ΔV = Volumenänderung

V = Volumen der Zelle

Für diese Korrekturen errechnen sich Werte von 0.0054 % pro 10 MPa b.z.w. 0.12 % pro 25 K.

Die unter Punkt (c) erwähnten Hysteresen lassen sich, wie schon in Kapitel 4.3.2 beschrieben berücksichtigen, während die unter (d) und (e) angesprochenen Effekte offensichtlich rechnerisch schwer erfaßbar sind. Zu ihrer Berücksichtigung führte Landau Messungen an Hexan durch und verglich seine Ergebnisse mit den sehr gut übereinstimmenden Werten von Mopsik [59] und Kuss [60]. Landau fand bei seinen Messungen für die Isothermen pro Einwaage einen durchschnittlich um 0.0009 cm^3 pro 10 MPa zu großen Wert für die Volumenänderung. Eine Abhängigkeit vom Druck- und Temperaturbereich konnte nicht beobachtet werden.

Da bei diesem Kalibrierverfahren die zu ermittelnden Abweichungen von einem viel größeren Meßeffect überlagert werden, ergibt sich die Korrekturgröße als Differenz nahezu gleich großer Werte, was naturgemäß ungünstiger ist als die Erfassung der Kalbriergröße mit Hilfe eines Absolutverfahrens. Auf Grund dieser Überlegung konstruierte Rieimbauer [30] die schon mehrfach erwähnte, in Abbildung 31 dargestellte Referenzzelle. Sie entspricht in ihren Abmessungen der Meßzelle und ist mit einem Innengewinde ausgerüstet, in das die Scheiben (b) und (c) eingeschraubt sind und gegeneinander gekontert werden können. Die Scheiben entsprechen dem Kolben der Meßzelle, wobei Scheibe (b) mit dem Stab (a) über ein Gewinde verbunden ist.

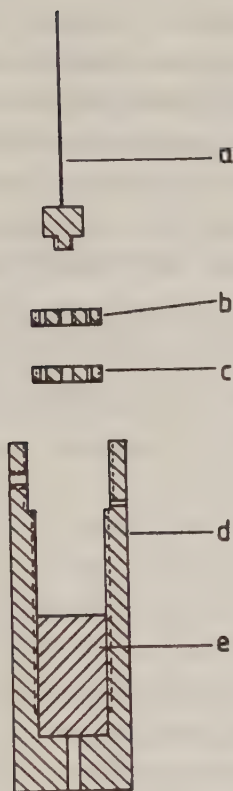


Abb. 31: p-V-T-Referenzzelle [30]

a - Metallstab mit Ferritkern, b und c - Einstellscheiben,
d - Zelle, e - Füllkörper

Mit der Referenzzelle läßt sich demnach der unter Punkt (d) aufgeführte Effekt erfassen, von dem angenommen werden kann, daß er den größten Anteil zu den rechnerisch schwer erfaßbaren apparativen Effekten beisteuert.

Mit der Referenzzelle können isotherme wie auch isobare Kalibrierungen durchgeführt werden. Für die isothermen Kalibrierungen konnte Riembauer [30] mit Hilfe der Referenzzelle den von Landau gefundenen Wert von 0.0009 cm^3 pro 10 MPa reproduzieren, was die Vernachlässigung der unter (e) und (f) angesprochenen, mit der Referenzzelle nicht zu erfassenden Effekte gerechtfertigt erscheinen läßt.

4.3.5 Kalibriermessungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Kalibrierungen mit der in Kapitel 4.3.4 vorgestellten Referenzzelle, als auch mit der mit einer Referenzsubstanz gefüllten Meßzelle durchgeführt, wobei bis auf einige Kalibrierungen mit der Referenzzelle die isotherme Arbeitsweise angewandt wurde.

4.3.5.1 Isotherme Kalibrierungen mit der Referenzzelle

Der mit der Referenzzelle untersuchte Temperaturbereich erstreckte sich von ca. 110 bis 310 K. Insgesamt wurden 30 isotherme Kalibrierungen mit der Referenzzelle vorgenommen, die sowohl isotherm als auch isobar ausgewertet wurden.

Zur Überprüfung eines eventuellen Einflusses unterschiedlicher Scheibenstellungen wurden die Kalibrierungen bei verschiedenen hohen Fixierungen der Scheiben in der Zelle durchgeführt. Ein Vergleich der Schreiberstellungen für die unterschiedlichen Scheibenstellungen erscheint deshalb nicht sinnvoll, weil für jede neue Positionierung der Scheiben die Apparatur auseinandergenommen und wieder zusammengebaut werden muß, wobei eine Dejustierung der Spule nicht auszuschließen ist.

Die Auftragungen der Schreiberstellungen als Funktion des Druckes lieferten für die verschiedenen Meßtemperaturen im Rahmen der Meßgenauigkeit parallel verlaufende Geraden mit negativen Steigungen. In Abbildung 32 sind Ergebnisse der Kalibrierungen, bei denen die obere Scheibe 21 mm tief in der Zelle fixiert war, dargestellt. An jedem isotherm gewonnenen Datensatz wurde eine Geradenfunktion angepaßt. Da eine wesentliche Abhängigkeit der Steigungen der Kalibrierisothermen von Temperatur und Scheibenstellung nicht vorhanden war, wie die Auftragung der Geradensteigungen als Funktion der Temperatur für drei verschiedene Scheibenstellungen in Abbildung 33 zeigt, wurde zur Erfassung der Druckabhängigkeit der Schreiberstellung ein Mittelwert, gewonnen aus allen Steigungen der Kalibriergeraden, errechnet. Es ergab sich ein Korrekturwert von 0.0615 Schreibereinheiten pro 10 MPa entsprechend $0.0008 \text{ cm}^3/10 \text{ MPa}$ bei einem Zellenquerschnitt von 1.254 cm^2 . Dieser Wert stimmt mit den von Landau [27] und Riebmayer [30] gefundenen Ergebnissen überein und ist bei allen isothermen Messungen in Abzug zu bringen.

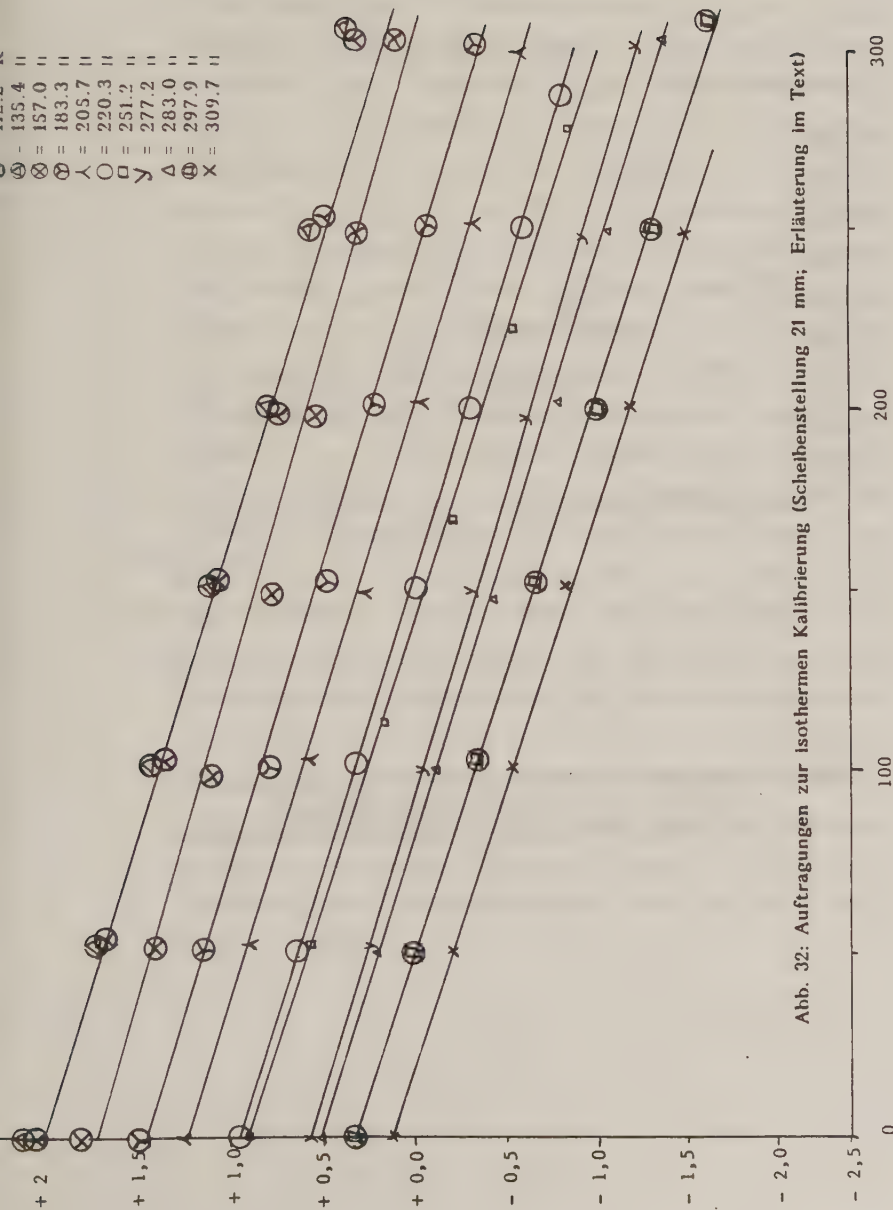


Abb. 32: Auftragungen zur Isothermen Kalibrierung (Scheibenstellung 21 mm; Erläuterung im Text)

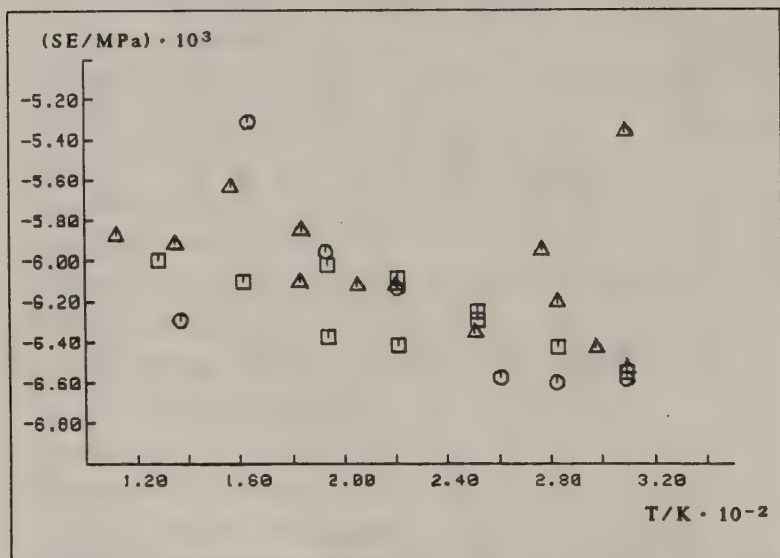


Abb. 33: Steigungen der Kalibrierisothermen aufgetragen gegen die Temperatur bei verschiedenen Scheibenstellungen:
 Δ = 21 mm; $\square$ = 15.85 mm; $\bigcirc$ = 12.45 mm Scheibenstellung

4.3.5.2 Isobare Kalibrierungen mit der Referenzzelle

Zur Ermittlung der Temperaturabhängigkeit der Scheibenstellung wurden isobare Schnitte durch die Kalibrierisothermen gelegt. Zusätzlich wurden einige isobare Kalibrierungen durchgeführt. Die Kalibrierisobaren wurden linear geglättet. In Abbildung 34 ist eine solche Isobare dargestellt. Tabelle 9 gibt die bei verschiedenen Scheibenstellungen ermittelten Steigungen der Isobaren wieder. Die Abbildung 35 zeigt die zugehörige Auftragung. Eine Abhängigkeit der Isobarensteigungen von der Scheibenstellung ist offensichtlich nicht vorhanden, vielmehr scheint es sich um zufällige Schwankungen zu handeln. Ein Grund für diese relativ großen Schwankungen im Bereich von 0.06 SE/25 K bis 0.24 SE/25 K ist möglicherweise die schlecht reproduzierbare Lage des Stabes b.z.w. des Ferritkerns in der Kapillare nach dem Auseinandernehmen und erneuten Zusammenbau der Apparatur. Als Berechnungsgrundlage diente für die Auswertung der p-V-T-Messungen deshalb der aus allen Kalibrierisobaren berechnete Mittelwert. Er beträgt 0.13 SE/25 K, entsprechend $0.0016 \text{ cm}^3/25 \text{ K}$ bei einem Zellenquerschnitt von 1.254 cm^2 . Dieser Wert ist bei allen isobaren Messungen zu addieren. Riebmayer hingegen ermittelte mit der Referenzzelle einen Korrekturwert von $0.0012 \text{ cm}^3/25 \text{ K}$, der in Abzug zu bringen war.

Scheibenstellung	(SE/25 K) · 10	(V · cm ⁻³ /25 K) · 10 ⁴ bei 1.254 cm ² Zellenquerschnitt
12,45 mm	- 0,628	- 8
14,04 "	- 1,349	-17
15,6 "	- 1,392	-17
15,85 "	- 1,02	-13
17,0 "	- 1,08	-13
21,0 "	- 2,41	-30

Tabelle 9: Steigungen der Kalibrierisobaren

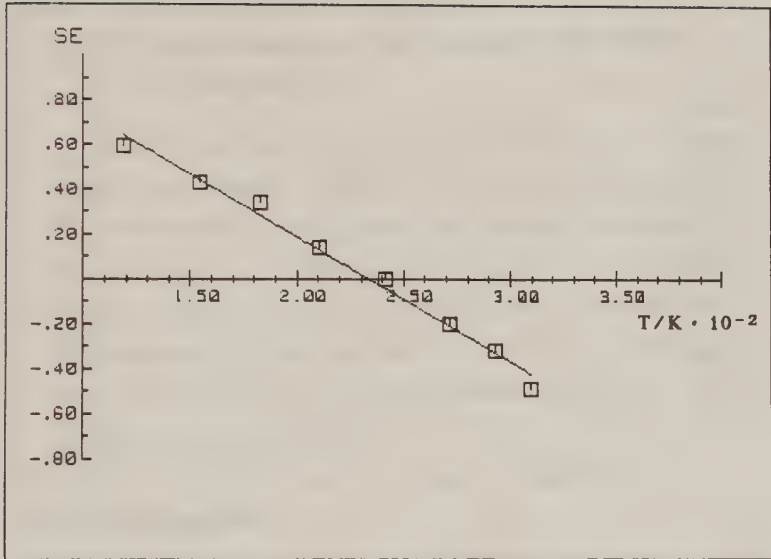


Abb. 34: Kalibrierisobare (Scheibenstellung 15.6 mm)

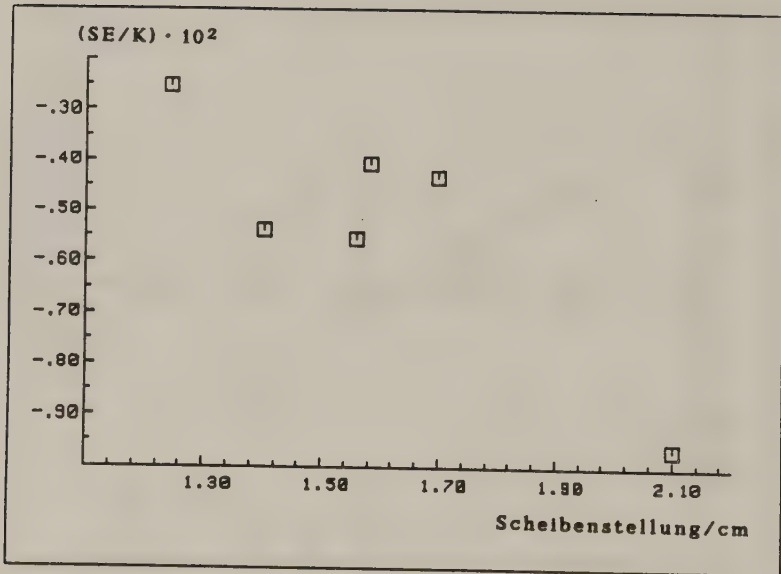


Abb. 35: Steigungen der Kalibrierisobaren bei verschiedenen Scheibenstellungen

Deshalb wurde die isobare Kalibrierung auch nach der Methode von Landau [55] durchgeführt, der Hexan als Referenzsubstanz benutzte.

4.3.5.3 Überprüfung der Kalibrieranordnung auf Hystereseeffekte

Zur Überprüfung der Kalibrieranordnung auf mögliche Hysteresen wurden probeweise isotherme als auch isobare Kalibriermessungen durchgeführt. In den Abbildungen 36 und 37 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen graphisch wiedergegeben. Die Ziffern an den Meßpunkten kennzeichnen die Reihenfolge ihrer Aufnahme. Eine Hysteresis ist im Rahmen der Meßgenauigkeit in keinem der beiden Diagramme zu erkennen.

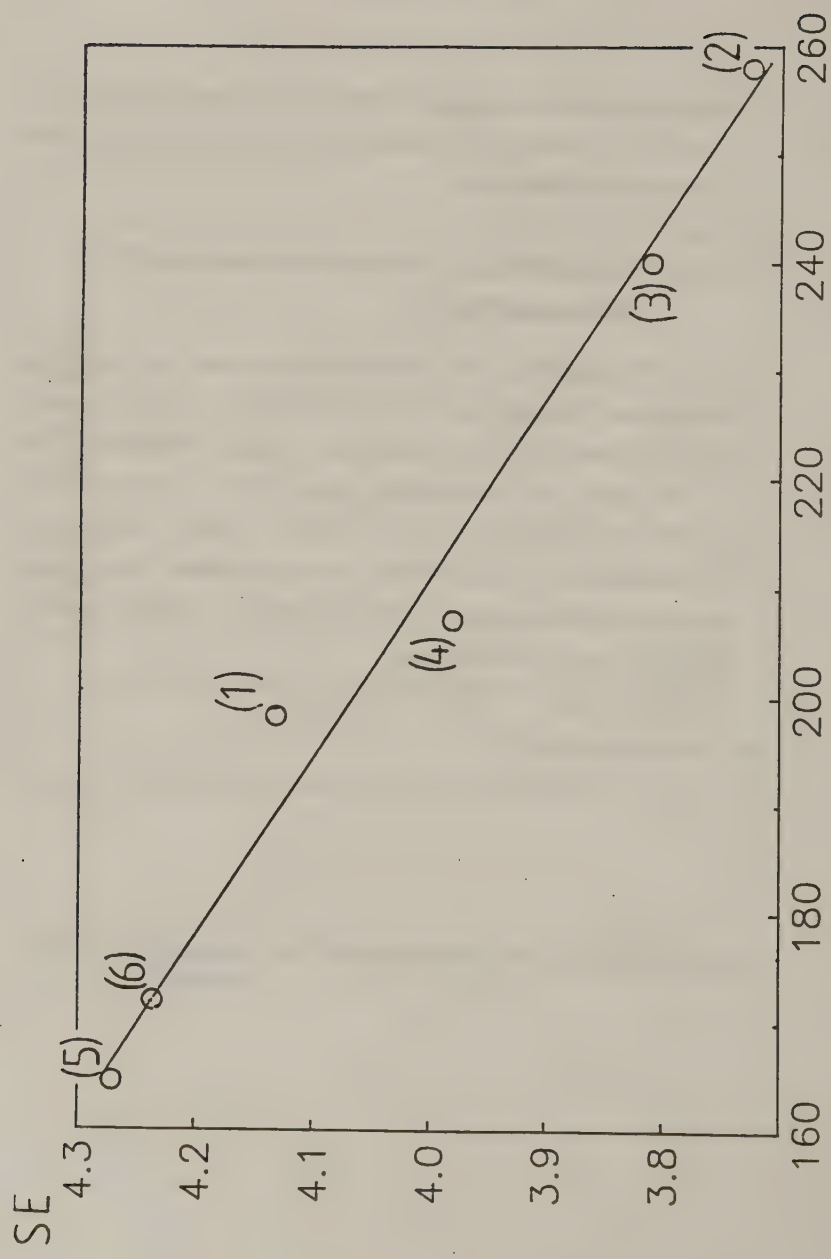


Abb. 36: Untersuchungen der p-V-T-Apparatur auf druckbedingte Hysteresen
(Die Ziffern an den Meßpunkten kennzeichnen die Reihenfolge der Aufnahme)

p/MPa

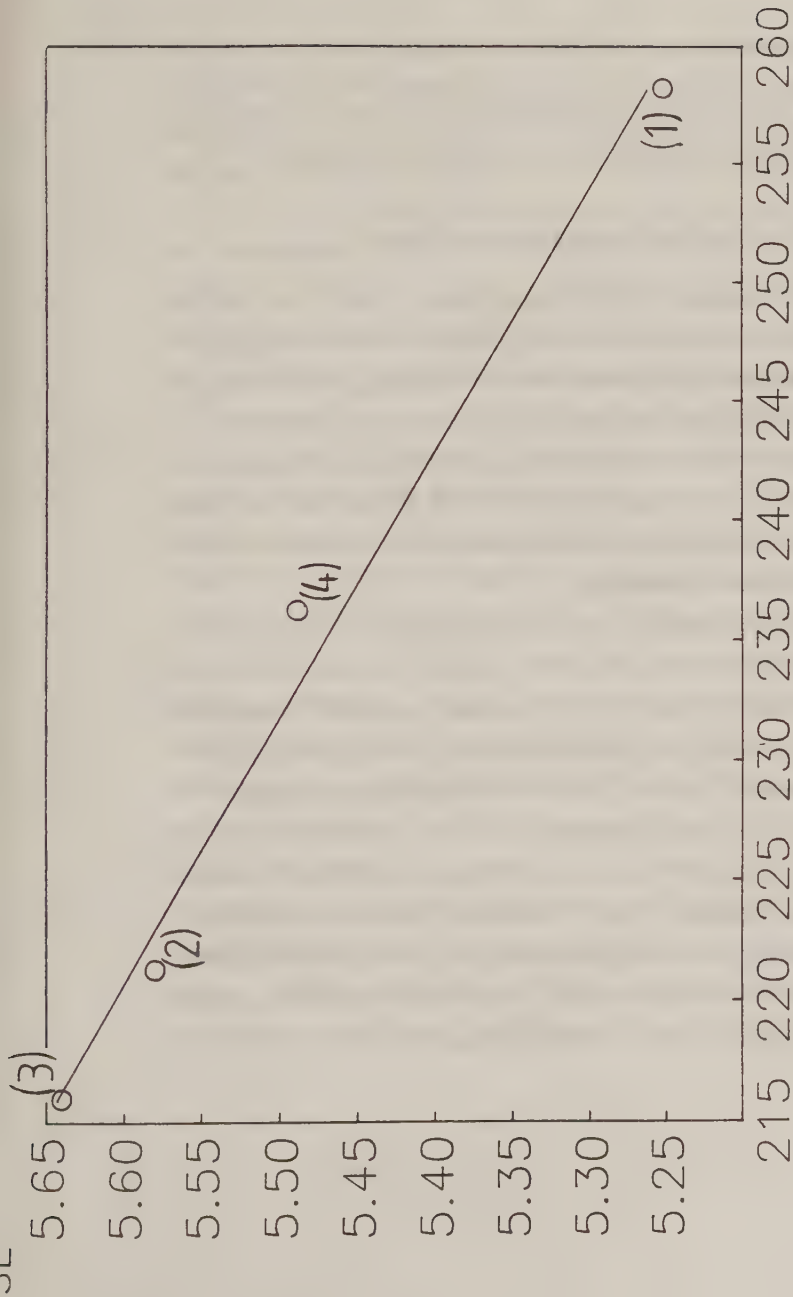


Abb. 37: Untersuchungen der ρ -V-T-Apparatur auf temperaturbedingte Hysteresen
(Die Ziffern an den Meßpunkten kennzeichnen die Reihenfolge der Aufnahme)

T/K

4.3.5.4 Reinheit der Kalibriersubstanz

Die Reinheit des zur Kalibrierung verwendeten Hexans wird vom Hersteller [F10] mit $\geq 99.6 \%$ angegeben.

4.3.5.5 Isobare Kalibrierungen mit Hexan

Wie in Kapitel 4.3.5.2 beschrieben, ergab sich für die isobaren Kalibrierungen mit Hilfe der Referenzzelle ein Korrekturwert von $0.0016 \text{ cm}^3/25 \text{ K}$. Landau fand hingegen mittels einer Kalibrierung mit Hexan einen Wert von $0.0002 \text{ cm}^3/25 \text{ K}$, der allerdings in Abzug zu bringen war. Diese Korrektur ergab sich als Mittelwert aus sehr stark streuenden Einzelmessungen und ist deshalb als wenig signifikant anzusehen.

Zur Untersuchung dieser Diskrepanz wurden auch im Rahmen dieser Arbeit Kalibrierungen mit Hexan durchgeführt. Die in Tabelle 10 zusammengefaßten Ergebnisse dieser isobaren Kalibrierungen sollen im folgenden erläutert werden. Spalte II gibt die Temperaturänderungen an, für die die Volumenänderungen zu berechnen sind. In Spalte I sind die hysteresekorrigierten Drücke eingetragen. Die Spalten III und IV geben die Werte der Schreiberstellungen für die Temperaturen b.z.w. die Differenzen der Schreiberstellungen wieder. Diese Differenzen lassen sich nun mittels des Kalibrierfaktors der Spule in

Weglängenänderungen und über die in Spalte V angegebenen druck- und temperaturabhängigen mittleren Zellenquerschnitte in die in Spalte VI eingetragenen Volumenänderungen umrechnen. Spalte VII gibt die Volumenänderungen unter Berücksichtigung der Zellenaufweitung durch die thermische Ausdehnung des Zellenmaterials nach Gleichung (4-4) wieder. Die Volumenänderungen können nun mit den auf die Einwaage umgerechneten Volumendifferenzen (Spalte IX) der Literaturwerte verglichen werden. Die Literaturwerte sind in Spalte (VIII) eingetragen. Die Differenzen zwischen den auf die Einwaage umgerechneten Literaturwerten und den gemessenen Werten (Spalte VII) sind in Spalte X (für jeweils 25 K Temperaturdifferenz) eingetragen. Eine Abhängigkeit dieser Differenzen vom Druck- oder Temperaturbereich ist offensichtlich nicht vorhanden. Als Mittelwert ergab sich eine Korrektur, die deutlich größer ist als der von Landau mitgeteilte Wert von $0.0002\text{cm}^3/25\text{ K}$. Wegen der bereits erwähnten starken Streuung der Einzelmessungen ist keine bessere Reproduzierbarkeit dieses Korrekturfaktors zu erhalten. Die Kalibrierung mit Hexan ergab sogar ein anderes Vorzeichen für die Korrekturgröße im Vergleich zu dem Ergebnis, das mit der Referenzzelle erhalten wurde.

Ein Grund für die starken Schwankungen der Einzelmessungen liegt möglicherweise darin, daß ein

Kalibrierverfahren, bei dem die Kalibriergröße von einem sehr viel größeren Meßeffect überlagert ist, naturgemäß ungenauere Werte liefert als ein Verfahren, bei dem die Korrekturgröße allein erfaßt wird. Außerdem ist als weitere Unsicherheit in Betracht zu ziehen, daß die Dichtewerte des Hexans aus der Literatur fehlerhaft sein können. Deshalb wurde bei der Auswertung der Messungen der in dieser Arbeit mittels der Kalibrierzelle gefundene Korrekturwert von $0.0016 \text{ cm}^3/25 \text{ K}$ berücksichtigt. Der Korrekturwert ist bei allen isobaren Messungen der jeweils berechneten Volumenänderung hinzuzuziehen.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
p/MPa (korr.)	T/°C	Schreiber- stallung	Diff. d. Schreiber- stallung	Mittlerer Zellquerschnitt/cm ²	Vol.-Rand./ cm ³	Vol.-Rand./ cm ³ mit T-Korr.	V/cm ³ Lit. [59]	$\Delta V/\text{cm}^3$ (Lit.) pro Einwaage	Diff. VII-IX pro 25 K
45	0 → 25	11,33 → 15,34	4,01	1,2568	0,0503	0,0529	1,4088 → 1,4424	0,0529	0
50	0 → 25	10,48 → 14,46	3,98	1,2563	0,0499	0,0526	1,4029 → 1,4356	0,0514	0,0012
60	0 → 25	9,07 → 12,86	3,79	1,2562	0,0475	0,0502	1,3922 → 1,4241	0,0502	0
150	-25 → 0	-3,49 → -0,86	2,63	1,2568	0,0329	0,0354	1,298 → 1,3196	0,0340	0,0014
150	-50 → -25	-6,15 → -3,49	2,66	1,2558	0,0333	0,0357	1,2753 → 1,2980	0,0357	0
150 ^①	-24,9 → 25,1		5,60	1,1835 ^②	0,0660	0,0708	1,2981 → 1,3424	0,0669	0,002
150 ^①	-49,5 → -24,9		2,72	1,1820 ^②	0,0320	0,0343	1,2758 → 1,2981	0,0336	0,0007
mittlere Abweichung:									0,0008

Einwaage : 1,5731 g ② = andere Zelle

Einwaage^① : 1,5093 g

Tabelle 10: Ergebnisse der isobaren Kalibrierungen mit Hexan

4.3.5.6 Isotherme Kalibrierungen mit Hexan

Probeweise wurden die Kalibriermessungen ähnlich den isobaren Auswertungen auch isotherm ausgewertet. Die Ergebnisse der isothermen Kalibrierungen sind in Tabelle 11 zusammengefaßt. Da keine Abhängigkeit der Kalibriergröße vom Temperaturbereich zu erkennen ist, wurde ein Mittelwert berechnet, wonach die Volumenänderungen um $0.0013 \text{ cm}^3/10 \text{ MPa}$ zu groß sind. Deshalb wäre bei Berücksichtigung dieser Kalibrierungen dieser Wert von der berechneten Volumendifferenz zu subtrahieren. Im Rahmen der Meßgenauigkeit konnten damit die von Landau und Riembauer gefundenen Werte von $0.0009 \text{ cm}^3/10 \text{ MPa}$ bzw. $0.0008 \text{ cm}^3/25 \text{ K}$ bestätigt werden.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
T/°C	p/MPa	Schreiber- stellung	Diff. der Schreiber- stellung	Zellenquer- schnitt/cm ²	$\Delta V/\text{cm}^3$	ΔV mit p-Korrektur	V/cm^3 (Litp) [59]	$\Delta V/\text{cm}^3$ (Litp) pro Einwaage	Diff./cm ³ VII - IX pro 10 MPa
25	50 → 45	14,46 → 15,34	0,98	1,2588	0,0110	0,0111	1,4124 → 1,4356	0,0107	0,0008
0	50 → 45	10,48 → 11,33	0,85	1,2579	0,0106	0,0107	1,4088 → 1,4029	0,0093	0,0028
25	60 → 50	12,86 → 14,46	1,60	1,2588	0,0201	0,0202	1,4356 → 1,4241	0,0181	0,0021
0	60 → 50	9,07 → 10,48	1,41	1,2577	0,0177	0,0178	1,4029 → 1,3922	0,0168	0,001
0	160 → 150	-1,67 → -0,86	0,81	1,2573	0,0101	0,0103	1,3196 → 1,3134	0,0098	0,0005
-25	160 → 150	-4,27 → -3,49	0,78	1,2563	0,0976	0,0099	1,298 → 1,2924	0,0088	0,0011
25,1 ^①	160 → 150	-2,93 → -1,96	0,97	1,1844 ^②	0,0114	0,0116	1,3424 → 1,3358	0,01	0,0016
-24,9 ^①	160 → 150	-4,61 → -3,78	0,83	1,1825 ^②	0,0098	0,0099	1,298 → 1,2925	0,0083	0,0015

mittlere Abweichung: 0,0013

② = andere Zelle

Einwaage : 1,5731 g

Einwaage^①: 1,5093 g

Tabelle 11: Ergebnisse der isothermen Kalibrierungen mit Hexan

4.4 Messungen an 2,3-Dimethylbutan

In den Kapiteln 4.3.1 und 4.3.2 sind die Vorbereitungen der Apparatur zur Messung bzw. der Ablauf der Messungen schon erläutert worden. Im Rahmen dieses Kapitels soll der Meßablauf zur Erinnerung noch einmal kurz beschrieben werden.

Vor der Durchführung einer Messung muß die Meßzelle gefüllt und in den Autoklaven eingebaut werden. Dann wird der Autoklav unter den maximalen, mit der Druckversorgung erreichbaren Druck von ca. 300 MPa gesetzt. Danach wird der Autoklav auf die gewünschte Temperatur gebracht. (Würde zuerst abgekühlt und danach Druck aufgegeben, können sich bei niedrigen Meßtemperaturen Dichtungsprobleme am Bridgman-Stempel ergeben!). Nach dem Justieren der Induktionsspule und deren Thermostatisierung wurde der Druck in 10 MPa Schritten bis auf 10 MPa gesenkt sowie die Konstanz des Schreibersignals abgewartet und der Meßdruck notiert. Der Schreiber ist mit einer Vorrichtung zur Aufgabe einer automatischen Gegenspannung versehen. In Abbildung 38 ist ein Ausschnitt aus der Schreiberaufzeichnung einer Messung wiedergegeben. Die nebenstehenden Daten bezeichnen jeweils Schreiberstellung und Druck. Nach der Aufzeichnung einer Isotherme folgt die Hysteresebestimmung wie in Kapitel 4.3.2 beschrieben.

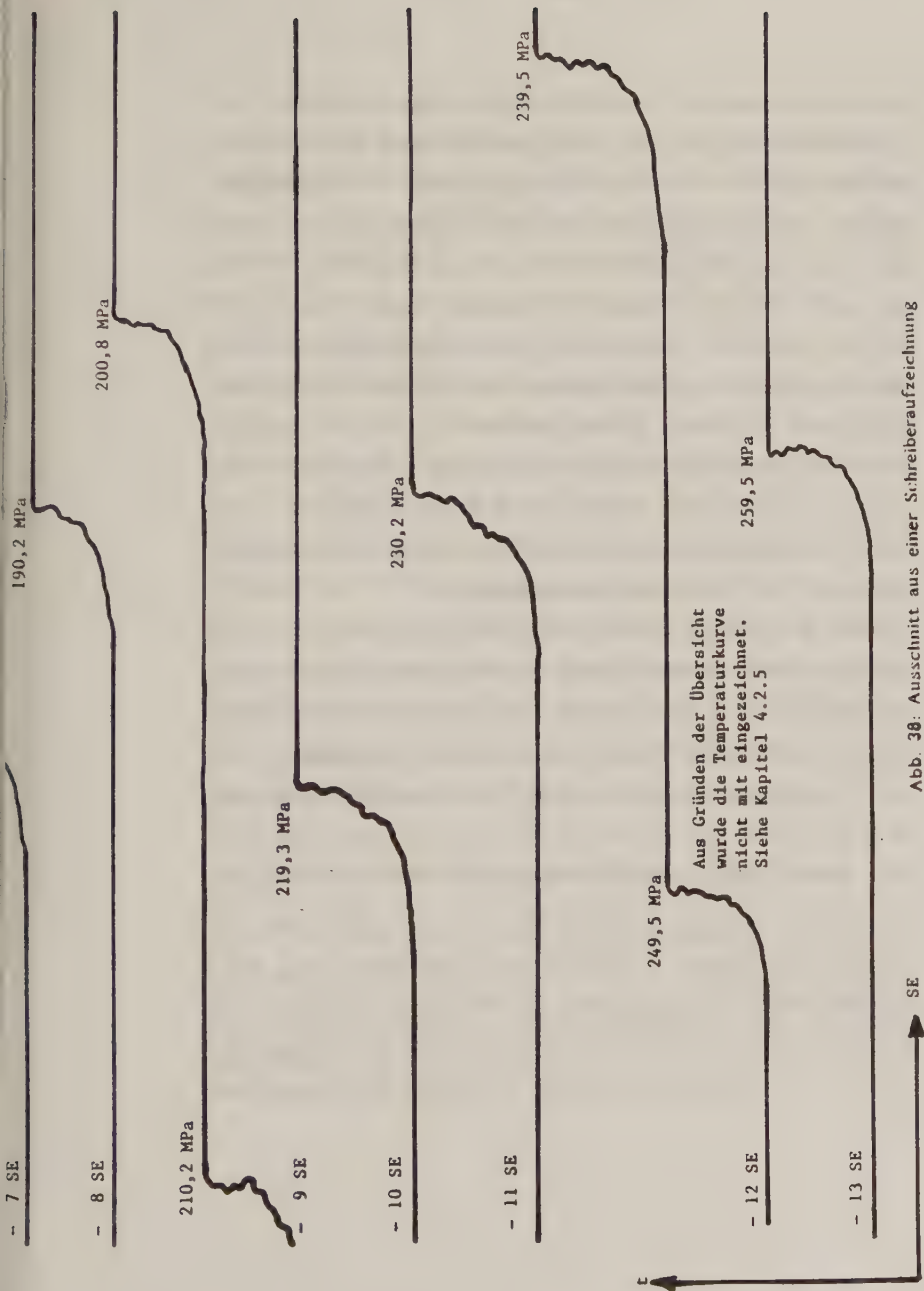


Abb. 38: Ausschnitt aus einer Schreibaufzeichnung

Die Auswertung der isothermen Messungen erfolgte über ein Rechnerprogramm, mit dem die isotherm aufgenommenen Rohdaten in Dichtedaten umgerechnet werden können. Hierbei wurden die in den Kapiteln 4.3.4 und 4.3.5 schon näher beschriebenen Korrekturen berücksichtigt. Da mit der Apparatur nur Volumenänderungen registriert werden können, muß zur Berechnung von Absolutvolumina das spezifische Volumen der Meßsubstanz für einen Druck bekannt sein. In dieser Arbeit wurden die vom API [61] publizierten Dichtedaten zugrunde gelegt. Ausgehend von diesem Volumen werden dann durch Subtraktion b.z.w. Addition der gemessenen Volumendifferenzen die Absolutvolumina für die Isotherme ausgerechnet.

Steht für eine Isotherme kein Literaturwert für das Absolutvolumen zur Verfügung, so kann mit einer "isobaren Verknüpfung" ein Wert für das Absolutvolumen berechnet werden. Zu diesem Zweck wurden zwei Isothermen bzw Isothermenäste, die denselben Druckbereich überstreichen, durchgemessen. In einer Auftragung der Schreiberstellung gegen den hysteresekorrigierten Druck wurden die Isothermen isobar geschnitten und die Differenz der Schreiberstellungen zwischen den Isothermen bei einem bestimmten Druck ausgemessen. Die Ausgleichskurve für die Isothermen wurde hierbei von Hand gezeichnet. Die Differenz der Schreiberstellung zwischen den ausgewähl-

ten isobaren Punkte wurde dann in die zugehörige Volumendifferenz umgerechnet, wobei die entsprechenden Korrekturen für (Kapitel 4.3.4 und 4.3.5) für isobare Messungen zu berücksichtigen sind. Bei Kenntnis des Absolutvolumens für eine der beiden Isothermen kann mit Hilfe der berechneten Volumenänderung für die Temperaturdifferenz zwischen den Isothermen das spezifische Volumen bei dem betreffenden Druck auf der anderen Isotherme berechnet werden. Die Berechnung aller spezifischen Volumina der fraglichen Isotherme kann nun wie schon beschrieben, durchgeführt werden.

Mittels der isobaren Verknüpfung ist es möglich, auch Dichtedaten von Isothermen auszurechnen, für die keine Literaturwerte zur Anknüpfung zur Verfügung stehen. Diese Verknüpfung bedingt für die angeknüpfte Isotherme einen größeren Fehler, was offensichtlich dazu führt, daß die Isothermen zwar wie erwartet parallel verlaufen, ihre Abstände zueinander aber nicht gleichmäßig sind.

4.4.1 Reinheit des vermessenen 2,3-Dimethylbutans

Die Reinheit des vermessenen 2,3-Dimethylbutans wird vom Hersteller [F11] mit $\geq 99\%$ angegeben. Eigene GC-Analysen ergaben einen Reinheitsgrad von ca. 99.2 % bis 99.5 %.

4.4.2 Isotherme Auswertung der Messungen

Die Auswertung der isothermen Messungen wurde an einem Personal-Computer CBM 720 [F17] über ein von Riembauser [30] und Dittmann [70] entwickeltes Basic-Programm vorgenommen.

Die vom Computer berechneten Isothermen verliefen zum Teil in unregelmäßigen Abständen voneinander. Aus diesem Grund bot es sich an, die Isothermen auch isobar zu glätten. Hierzu wurden die vom Computer berechneten spezifischen Volumina isobar zusammengestellt. Die auf diese Weise durch isobares Schneiden der Isothermen gewonnenen Isobaren wurden nun an eine Geradengleichung angepaßt und danach wieder isotherm zusammengefaßt.

Die Auswertung der Messungen begann mit dem Einlesen der Schreibereinstellungen SE als Funktion des am Manometer abgelesenen Druckes. Dann wurden die aus den Hysteresemessungen gewonnenen Differenzdrücke als Funktion der am Manometer abgelesenen Drücke in den Rechner eingegeben und an eine Geradenfunktion angepaßt. Die gemessenen Drücke konnten nun vom Rechner korrigiert werden, indem die jeweiligen Differenzdrücke zu den am Manometer abgelesenen Drücken addiert wurden. Zur Kontrolle kann ein Druckerprotokoll ausgegeben werden, in

dem die Meßpunkte numeriert und durch eine Linie miteinander verbunden sind. Die Meßpunkte der Kurvenäste der Isothermen wurden nun über ein kubisches Polynom geglättet und die Schreiberstellungen für 10 MPa-Schritte berechnet. Trat innerhalb einer Isotherme eine Schmelzumwandlung auf, so wurde jeder der Isothermenäste für sich geglättet. Nach Eingabe der Parameter:

- Zellenquerschnitt bei der jeweiligen Meßtemperatur bei 0.1 MPa,
- Kalibrierfaktor der Spule in SE/cm,
- Substanzeinwaage,
- spezifisches Volumen der Meßsubstanz für die Isotherme bei einem gegebenen Meßdruck

rechnete der Computer unter Berücksichtigung der auf isotherme Messungen anzuwendenden Korrekturen die Differenzen der Schreiberstellungen in Volumendifferenzen für 10 MPa-Schritte um. Durch Subtraktion b.z.w. Addition der auf ein Gramm Einwaage umgerechneten Volumendifferenzen vom Bezugsvolumen wurden nun die Absolutvolumina für die betreffende Isotherme berechnet.

4.4.3 Isobare Auswertung der Messungen

Die isobare Auswertung (Verknüpfung) ist im Prinzip schon in Kapitel 4.4 beschrieben worden und soll im folgenden an Hand einer Beispiels demonstriert werden.

Die Differenz zwischen der 173.2 K-Isotherme und dem 303.2 K-Isothermenast (der der Anknüpfung dient) in der $SE = f(p)$ -Auftragung beträgt bei 60 MPa 19.86 Schreibereinheiten (SE). Multipliziert mit dem Kalibrierfaktor der Spule (0.009955 cm/SE) und dem mittleren Zellenquerschnitt (1.1825 cm²) errechnet sich eine Volumendifferenz von 0.2338 cm³ pro Einwaage. Im folgenden muß nun die durch die Zellenaufweitung bedingte Korrektur berücksichtigt werden. Die Korrektur ergibt sich infolge der Ausdehnung des Meßzellenmaterials bei Temperaturerhöhung. Da bei den isobaren Messungen dieser Arbeit grundsätzlich von niedrigen zu hohen Temperaturen gemessen wurde, war der Korrekturwert der errechneten Volumenänderung hinzuzuaddieren. Er errechnet sich nach der unter (4-4) angegebenen Formel und beträgt für die Temperaturdifferenz von 130 K 0.0139 cm³. Als zweite Korrektur wurde der experimentell mit der Referenzzelle ermittelte Korrekturwert berücksichtigt (Kapitel 4.3.5). Er beträgt für 130 K Temperaturdifferenz 0.0083 cm³ und ist ebenfalls zur der Volumendifferenz zu

addieren. Damit beträgt die tatsächliche Volumendifferenz $0.256 \text{ cm}^3/1.5215 \text{ g}$. Die auf ein Gramm umgerechnete Volumendifferenz wird nun vom bekannten spezifischen Volumen der Substanz bei 303.2 K und 60 MPa ($1.4184 \text{ cm}^3/\text{g}$) subtrahiert. Damit ergibt sich ein spezifisches Volumen für die 173.2 K-Isotherme bei 60 MPa von $1.250 \text{ cm}^3/\text{g}$. Dieses spezifische Volumen kann nun als "Anknüpfungspunkt" für die 173.2 K-Isotherme dienen.

4.4.4 Bestimmung von Volumensprüngen und Umwandlungsdrücken bei Phasenumwandlungen

Das Schmelzen des in dieser Arbeit vermessenen 2,3-Dimethylbutans macht sich durch eine sprunghafte Änderung des Volumens der Substanz bemerkbar. Für die 173.2 K-Isotherme sind die Schreiberstellungen für den Bereich der Schmelzumwandlung in Einheiten von SE als Funktion des hysteresekorrigierten Drucks aufgetragen. (Abbildung 39). Auffällig ist das "schleppende" Einsetzen der Schmelzumwandlung: Die Steigung der Isothermen erhöht sich nur langsam, um dann ziemlich plötzlich nach erfolgter Phasenumwandlung in einen Ast relativ konstanter Steigung einzumünden. Dieselbe Beobachtung machten schon Landau [55] und Riembauer [30]. Bedingt durch diesen schleppenden Einsatz der Phasenumwandlungen ergeben sich Schwierigkeiten bei der Extrapolation des Isothermenastes auf der "Hochdruckseite", da das Anlegen der Tangente an den Isothermenast einer gewissen Willkür unterliegt. Landau definierte den Punkt der größten Steigung als den Umwandlungspunkt. Der Umwandlungsdruck kann dann unmittelbar auf der Druckachse des Diagramms abgelesen werden. Auch dieses Auswerteverfahren unterliegt einer gewissen Ungenauigkeit, da gerade im Bereich des Steilanstiegs der Isothermen häufig kein Meßpunkt

liegt und demnach die Interpolation der Isothermen im Bereich des Volumensprungs mit einer entsprechenden Unsicherheit behaftet ist. Der Volumensprung ergibt sich als Differenzsignal der Schreiberstellungen vor und nach der Phasenumwandlung. Das Differenzsignal kann nun in die zugehörige Volumenänderung umgerechnet werden. Dieser durch die Auswertung bedingten Unsicherheit sind die Meßwertstreuungen überlagert, wobei die Unsicherheit in der Hysteresebestimmung bei tiefen Temperaturen den größten Beitrag liefern dürfte. Damit wird die Ungenauigkeit für die Hysteresemessung bei 173.2 K auf 5 MPa geschätzt.

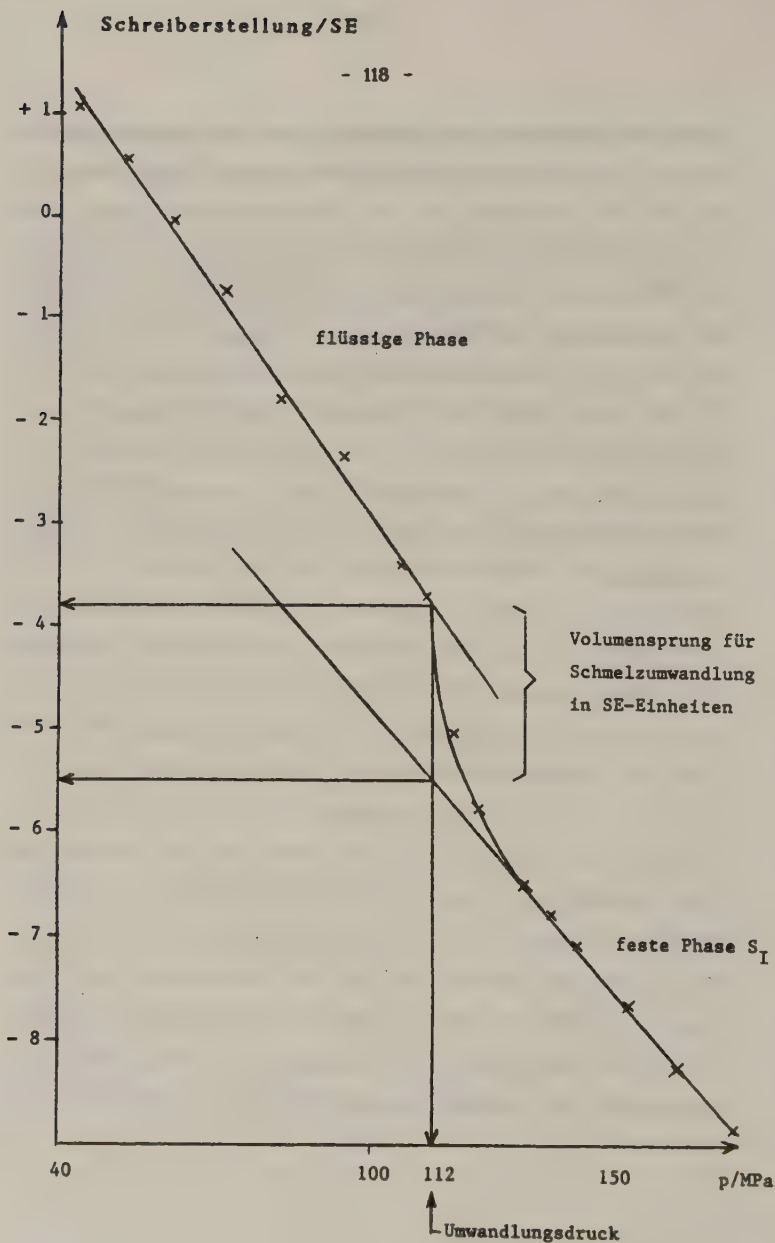


Abb. 39: Auftragung Schreiberstellung gegen Meßdruck zur Bestimmung des Volumensprungs und des Umwandlungsdrucks für das Schmelzen von 2,3-Dimethylbutan für die 173.2 K-Isotherme

4.5.1 Ergebnisse der Messungen an 2,3-Dimethylbutan

Die über die Meßdrücke geglätteten Dichtedaten der Isothermen sind in der Tabelle 12 (im Anhang) aufgeführt.

Wie in Kapitel 4.4.2 erwähnt, ergaben sich für die in verschiedenen Messungen verknüpften Isothermen oft unregelmäßige Abstände der Isothermen voneinander. Aus diesem Grund wurden die im Rahmen des Rechnerprogramms in Tabelle 12 angegebenen Dichtedaten isobar zusammengestellt und geglättet. Während zur isothermen Glättung ein kubisches Polynom diente, reichte bei der isobaren Glättung eine Geradenfunktion. Nach Durchführung der isobaren Glättung wurden die Dichtedaten wieder isotherm zusammengefaßt. Die auf diese Weise zweidimensional ausgeglichenen Daten sind in Tabelle 13 im Anhang zusammengefaßt. In der Tabelle sind außerdem die isothermen Kompressibilitäten angegeben. Die Isothermen sind im Diagramm der Abbildung 40 wiedergegeben. Die gestrichelt in die Abbildung eingetragenen Isothermenstücke sind interpoliert, da in den fraglichen Bereichen keine isobar geglätteten Daten errechnet werden konnten.

Die Schmelzumwandlungsdrücke und die Volumenssprünge für das Schmelzen wurden wie in Kapitel 4.4.4 beschrieben ermittelt. In Tabelle 14 sind für die angegebenen Temperaturen die gefundenen Schmelzdrücke und Volumenssprünge zusammengestellt. Zum Vergleich sind auch die von Würflinger [35] gefundenen Schmelzdrücke mitaufgeführt.

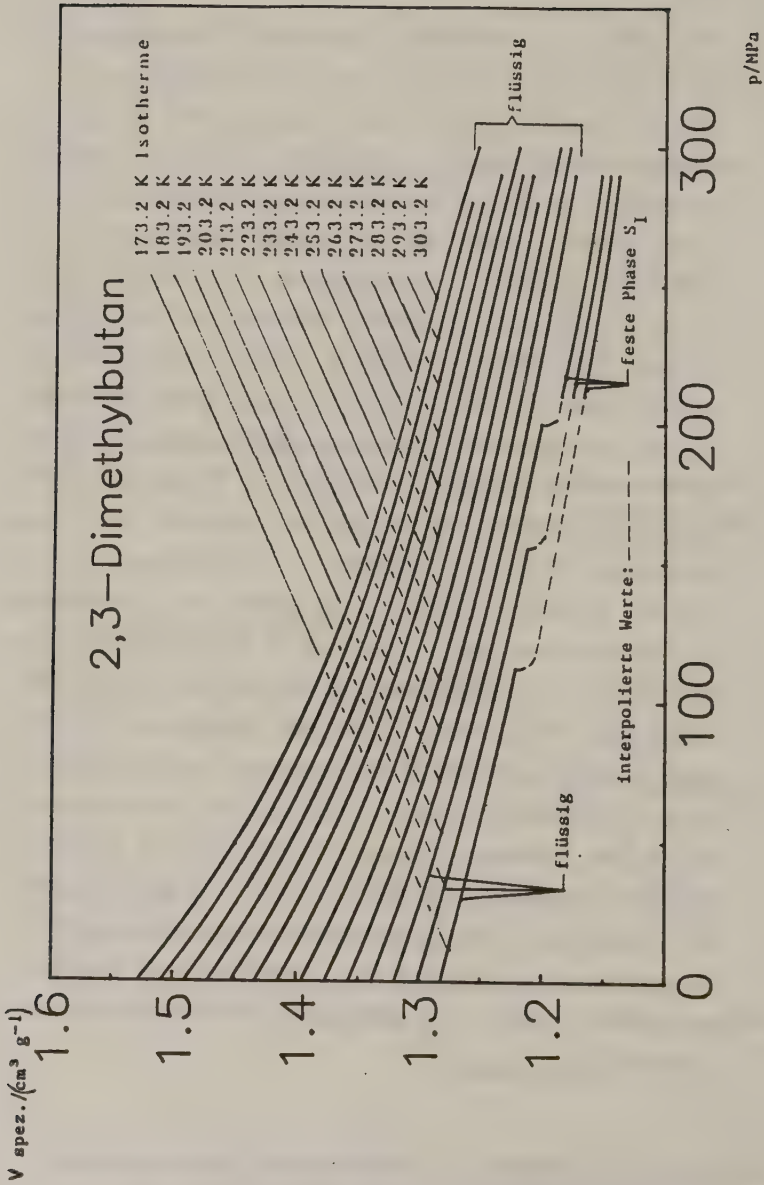


Abb. 40 Isotherm und isobar geglättete Isothermen von 2,3-Dimethylbutan

Schmelztemp./K	Schmelzdruck/MPa		Volumensprung für die Schmelzumwandlung/ cm ³ mol ⁻¹
	diese Arbeit	Lit. [35]	
173,2	112	107,4	1,10
183,2	155	144,4	1,09
193,2	200	181,5	1,18

Tabelle 14: Schmelztemperaturen und -drücke sowie zugehörige Volumensprünge für 2,3-Dimethylbutan

4.5.2 Berechnung der Parameter der Tait-Gleichung

In der Literatur [62-65] sind eine Reihe von Zustandsgleichungen zur Beschreibung des flüssigen Zustandsgebietes bekannt. Sie sind zum größten Teil empirischer Natur. Die wohl am häufigsten angewandte Zustandsgleichung für den flüssigen Bereich dürfte die Tait-Gleichung sein. Sie kommt mit zwei Parametern aus und lautet:

$$\frac{V_0 - V}{V_0} = C \lg \left(\frac{B + p}{B + p_0} \right)$$

mit p_0 : Druck beim Bezugsvolumen V_0

B, C : Parameter

In dieser Arbeit wurde die Tait-Gleichung mit Hilfe eines Rechnerprogramms an die zweifach geglätteten Isothermen des flüssigen Bereichs von 2,3-Dimethylbutan angepaßt. Die Werte für die hierbei gefundenen Parameter B und C sind in Tabelle 15 eingetragen. Für V_0 wurden die jeweiligen Volumenwerte beim Druck von 60 MPa eingesetzt.

Tabelle 15: Parameter der Tait-Gleichung für den flüssigen Bereich von
2,3-Dimethylbutan

T/K	C	B/MPa
173.2	0.602	545
183.2	0.447	351
193.2	0.399	279
203.2	0.339	208
213.2	0.326	183
223.2	0.316	162
233.2	0.301	140
243.2	0.299	130
253.2	0.296	120
263.2	0.299	114
273.2	0.293	104
283.2	0.29	96
293.2	0.29	91
303.2	0.299	91

4.6 Fehlerbetrachtung

Zur Berechnung des Gesamtfehlers werden folgende Größen als fehlerbehaftet angenommen:

- a) der Kalibrierfaktor der Spule,
- b) der Zellenquerschnitt,
- c) die isotherme Kalibrierung,
- d) die isobare Kalibrierung,
- e) der am Manometer abgelesene Druck,
- f) die Hysterese,
- g) die Meßtemperatur,
- h) die Substanzeinwaage.

Der Faktor für die Spulenkali brierung wurde aus mehreren Messungen gemittelt. Es ergibt sich eine durchschnittliche Abweichung der Einzelmessung vom Mittelwert von ca. 1 %. Dies entspricht einem Fehler von 0.0025 cm^3 . Der Zellendurchmesser wurde mit einem Innenfeinmeßgerät bestimmt. Bei einem Meßfehler von 0.005 cm für den Zellendurchmesser ergibt sich bei $d = 1.264 \text{ cm}$ ein Fehler von 0.08 % der Volumenänderung. Das führt zu einem Fehler von maximal etwa 0.0002 cm^3 . Der Fehler für die isotherme Kalibrierung wird mit 0.0002 cm^3 pro 10 MPa und Einwaage (ca. 1.55 g) angenommen. Damit ergibt sich für eine Isotherme über 300 MPa ein Fehler von 0.0060 cm^3 . Der Fehler für die

isobare Kalibrierung wird auf 0.0005 cm^3 pro 25 K geschätzt. Damit ergibt sich für die über den größten Temperaturbereich durchgeführte Anknüpfung (130 K) ein Fehler von 0.0026 cm^3 . Für das Manometer wird ein systematischer Fehler von 0.5 MPa angenommen. Dies entspricht einem Fehler von ca. 0.0009 cm^3 . Eine weitere Fehlerquelle stellt die Unsicherheit bei der Hysteresebestimmung insbesondere bei tiefen Temperaturen dar. Der Fehler für die Hysteresebestimmung wird bei einer Meßtemperatur von 170 K auf ca. 5 MPa geschätzt. Die Temperaturschwankungen liegen bei maximal 0.3 K. Für die Substanzeinwaage erscheint ein Fehler von 1 mg realistisch.

Die unter den Punkten *f* bis *h* aufgeführten Fehlerquellen wurden durch Betrachtung der Abweichungen der Meßwerte von den Glättungsfunktionen abgeschätzt. Sie werden deshalb nicht gesondert in der Fehlerabschätzung berücksichtigt.

Für die isotherme Glättung ergibt sich eine durchschnittliche Abweichung von der Glättungsfunktion von ca. 0.04 Schreibereinheiten. Dies entspricht einem Fehler von 0.0005 cm^3 . Für die isobare Glättung ergibt sich ein Fehler von ca. 0.005 cm^3 .

Addiert man alle Fehler, ergibt sich der Gesamtfehler zu ca. 0.02 cm^3 . Das entspricht einem relativen maximalen Fehler für die Dichte von ca. 1 %. Da eine Addition der

Fehler in derselben Richtung sehr unwahrscheinlich ist, wurde auch der relative mittlere Fehler berechnet. Er ergibt sich zu ca. 0.4 %.

Landau [55] ermittelte einen maximalen Fehler von nur 0.4 %. Der Unterschied zu dem in dieser Arbeit abgeschätzten Fehler wird auf mehrere Ursachen zurückgeführt:

So führte Landau den größten Teil seiner Messungen bei Temperaturen nicht unter ca. 210 K aus, wobei er den durch die Ungenauigkeit des Manometers und den durch die Ungenauigkeit bei der Hysteresebestimmung verursachten Gesamtfehler zu 0.5 MPa und 1 MPa für den flüssigen bzw. festen Bereich ermittelte. Im Verlauf dieser Arbeit stellte sich heraus, daß sich für die Hysteresebestimmung mit abnehmender Temperatur erhebliche Schwankungen ergaben.

Bei den Kalibrierungen zeigte sich ferner, daß die Fehlergrenzen für die isotherme, insbesondere aber für die isobare Kalibrierung weiter gesteckt werden mußten, als dies bei Landau der Fall war.

4.7 Diskussion der Ergebnisse der p-V-T-Messungen

2,3-Dimethylbutan war schon mehrfach Gegenstand von Untersuchungen am Lehrstuhl. So wurde diese Verbindung schon von Würflinger [35] mittels DTA und von Ledwig [15] mittels Ultraschallmessungen untersucht. Ziel dieser Arbeit war es nun, mittel p-V-T-Messungen Dichtedaten von 2,3-Dimethylbutan bereitzustellen. Die bei diesen Messungen gefundenen Schmelzumwandlungsdrücke liegen etwas höher als die von Würflinger gefundenen.

Im weiteren Verlauf der Messungen wurden gründliche Kalibrierungen der Apparatur durchgeführt. Bei den isothermen Kalibrierungen konnte eine relativ gute Übereinstimmungen mit den Ergebnissen von Landau [55] und Riembauer [30] gefunden werden. Bei den isobaren Kalibrierungen ergaben sich allerdings größere Abweichungen von den Ergebnissen dieser Autoren. Die Abweichungen betragen hier maximal etwa 0.5 % des spezifischen Volumens. Diese Abweichung ist sehr wahrscheinlich auf die statistischen Schwankungen der einzelnen Kalibrierungen zurückzuführen, aus denen ein Mittelwert als Korrekturwert berechnet wurde. Zu bedenken ist auch, daß bei den Kalibrierungen mit Hexan die durch Interpolation der Literaturwerte ermittelten Referenzwerte für die Dichten eine zwangsläufig größere Unsicherheit aufweisen als die zugrundeliegenden Literaturwerte.

4.8 Ausblick

Was die Messungen an 2,3-Dimethylbutan anbelangt, wäre es interessant, die Messungen zu tieferen Temperaturen hin auszudehnen, um in den Bereich der Fest-Fest-Umwandlungen zu gelangen. Die Apparatur kann zwar bis auf ca. 100 K heruntergekühlt werden doch zeigte es sich, daß mit abnehmender Temperatur die Wahrscheinlichkeit des Undichtwerdens der Apparatur stark zunimmt. Zum anderen wurde eine erhebliche Vergrößerung der Hysterese beobachtet, die sich vor allen Dingen als schlecht reproduzierbar erwies. Diese Tatsachen beschränken also die Einsatzmöglichkeiten der Apparatur im Tieftemperaturbereich. Eine Meßzelle mit einem größeren Querschnitt ist möglicherweise mit einer kleineren Hysterese als auch mit einem geringeren durch die Hysterese verursachten Fehler behaftet, da sich bei einer Vergrößerung des Zellenquerschnitts die Berührungsfläche des Indiumrings mit der Zelleninnenwand nicht in demselben Maß erhöht wie die den Druck auf die Meßsubstanz übertragende Fläche des Zellenstempels. Durch Vergrößern des Zellenquerschnitts wird also das Verhältnis Reibungsverlust zu der auf den Zellenstempel wirkenden Kraft kleiner. Hieraus resultiert eine geringere Hysterese, so daß möglicherweise die Hysterese von einem gewissen Zellenquerschnitt an vernachlässigbar wird, so daß auf zeitraubende Hysteresemessungen verzichtet werden kann.

Eine andere Möglichkeit die Hysteresemessungen überflüssig zu machen, besteht in der direkten Messung des Drucks innerhalb der Meßzelle mittels eines Druckaufnehmers. Allerdings dürfte die Realisierung einer entsprechenden Anordnung auf erhebliche konstruktive Schwierigkeiten stoßen.

Eine weitere Verbesserung der Apparatur stellt möglicherweise eine präzisere Führung des den Ferritkern tragenden Stabes dar, weil die Anordnung zur Registrierung der Weglängenänderung eine recht geringe mechanische Stabilität aufweist. Dies ist wahrscheinlich auf den "Spielraum" des Stabes samt Ferritkern in der Kapillare zurückzuführen.

ANHANG

Tabelle 6: Phasenumwandlungstemperaturen von C_6D_{12}/C_6H_{12} -Mischungen
als Funktion des Druckes

$$x \cdot C_6D_{12} + (1-x) \cdot C_6H_{12}; x = \text{Volumenbruch}$$

$S_{II} \rightarrow S_I$		$S_{II} \rightarrow S_{IV}$		$S_{IV} \rightarrow S_{III}$		$S_{III} \rightarrow S_I$		$S_{II} \rightarrow S_{III}$	
p/MPa	T/K	p/MPa	T/K	p/MPa	T/K	p/MPa	T/K	p/MPa	T/K
$x = 0,75$									
0,1	186,9	217,2	221,1	217,6	223,6	98,0	207,6	97,8	206,4
30,7	193,0	223,5	221,7	224,2	224,8	108,2	209,8	107,7	207,6
53,0	197,9	246,6	224,2	248,0	228,9	118,5	212,3	118,0	208,9
86,2	204,7	289,1	228,0	291,4	236,3	132,0	215,1	131,0	210,9
						146,8	218,6	145,8	212,7
						167,3	222,7	166,0	215,6
						193,0	228,1	191,2	218,9
						226,4	235,4		
						194,9	249,6		

Tabelle 6 (Fortsetzung)

$S_{II} \rightarrow S_I$		$S_{II} \rightarrow S_{IV}$		$S_{IV} \rightarrow S_{III}$		$S_{III} \rightarrow S_I$		$S_{II} \rightarrow S_{III}$	
p/MPa	T/K	p/MPa	T/K	p/MPa	T/K	p/MPa	T/K	p/MPa	T/K
X = 0,67									
0,1	187,0	207,8	220,7	238,0	226,3	99,5	208,0	99,0	205,9
19,7	190,6	223,0	221,7	262,5	230,3	119,4	212,5	118,8	208,9
39,0	194,7	237,4	223,2	285,4	234,1	149,3	218,9	148,2	212,8
67,4	200,8	261,2	225,2			179,5	224,9	177,6	217,0
76,1	202,4	283,8	227,8			210,8	232,0	207,8	220,7
						226,0	235,2		
						241,0	238,5		
						266,0	243,9		
						289,0	248,4		

Tabelle 6 (Fortsetzung)

$S_{II} \rightarrow S_I$		$S_{II} \rightarrow S_{IV}$		$S_{IV} \rightarrow S_{III}$		$S_{III} \rightarrow S_I$		$S_{II} \rightarrow S_{III}$	
p/MPa	T/K	p/MPa	T/K	p/MPa	T/K	p/MPa	T/K	p/MPa	T/K
X = 0,5									
0,1	186,2	249,8	223,7	250,4	226,0	81,2	204,1	81,0	202,3
16,2	189,7	258,3	224,6	259,0	227,4	101,8	208,8	101,3	204,9
31,0	193,1	276,1	226,6	277,2	230,4	158,8	221,2	157,4	212,9
59,8	198,9	289,2	227,5	290,2	232,6	198,0	229,6	196,0	218,3
						239,8	238,1		
						254,0	241,1		
						262,5	242,9		
						280,7	246,9		
						293,8	249,6		

Tabelle 6 (Fortsetzung)

$S_{II} \rightarrow S_I$		$S_{II} \rightarrow S_{IV}$		$S_{IV} \rightarrow S_{III}$		$S_{III} \rightarrow S_I$		$S_{II} \rightarrow S_{III}$	
p/MPa	T/K	p/MPa	T/K	p/MPa	T/K	p/MPa	T/K	p/MPa	T/K
0,1	185,9	278,1	226,9	292,1	230,2	60,0	199,1	59,8	198,0
25,4	191,4	291,5	228,0			72,2	202,0	71,6	199,7
43,4	195,6					93,6	206,8	93,0	202,5
						117,2	212,2	116,3	206,0
						145,9	218,6	144,2	209,6
						167,5	223,2	165,4	212,8
						202,5	230,6	199,8	217,3
						267,8	244,3	262,4	225,2
						297,3	250,6		

$x = 0,33$

Tabelle 6 (Fortsetzung)

$S_{II} \rightarrow S_I$		$S_{II} \rightarrow S_{IV}$		$S_{IV} \rightarrow S_{III}$		$S_{III} \rightarrow S_I$		$S_{II} \rightarrow S_{III}$	
p/MPa	T/K	p/MPa	T/K	p/MPa	T/K	p/MPa	T/K	p/MPa	T/K
x = 0,25									
0,1	186,1	292,6	227,4	293,1	229,2	53,8	198,3	53,6	197,2
25,2	190,7					68,4	201,6	68,2	198,8
37,3	194,3					96,4	207,8	95,7	202,4
						111,8	211,4	110,8	204,4
						133,1	215,9	131,8	207,7
						195,4	229,3	192,6	216,0
						245,2	240,0	241,2	221,9
						298,7	250,9		

Tabelle 6 (Fortsetzung)

$S_{II} \rightarrow S_I$		$S_{II} \rightarrow S_{IV}$		$S_{IV} \rightarrow S_{III}$		$S_{III} \rightarrow S_I$		$S_{II} \rightarrow S_{III}$	
p/MPa	T/K	p/MPa	T/K	p/MPa	T/K	p/MPa	T/K	p/MPa	T/K
0,1	186,7					42,6	195,8	42,5	195,3
14,0	189,3					56,8	199,1	56,7	196,6
27,8	192,3					71,7	202,4	71,4	198,7
						94,3	207,5	93,8	201,5
						137,2	217,2	135,8	207,5
						189,4	228,5	186,4	214,4
						254,0	241,9	249,5	222,4
						295,1	250,4	296,3	227,9

X = 0,17

Tabelle 7: Tripelpunktsdrücke und -temperaturen von C_6D_{12} , C_6H_{12} sowie von C_6D_{12}/C_6H_{12} -Mischungen als Funktion der Zusammensetzung

Volumenbrüche C_6D_{12}	$S_I+S_{II}+S_{III}$ -Tripelpunkte		$S_{II}+S_{III}+S_{IV}$ -Tripelpunkte	
	p/MPa	T/K	p/MPa	T/K
1,00	115	210,8	125	211,8
0,75	87	205,0	192	218,7
0,67	76	202,7	193	219,2
0,50	65	200,0	205	218,5
0,33	45	196,0	262	225,3
0,25	39	194,7		
0,17	32	193,3		
0,00	20	191,2 [35]		

Tabelle 12: Isotherm geglättete Dichtedaten von 2,3-Dimethylbutan

flüssige Phase

	303.2 K	293.2 K	283.2 K	273.2 K
p / kbar	V-spez / (ccm/g)	V-spez / (ccm/g)	V-spez / (ccm/g)	V-spez / (ccm/g)
0.000	1.53260	1.51150	1.49100	1.47150
0.100	1.51314	1.49417	1.47493	1.45646
0.200	1.49486	1.47783	1.45976	1.44222
0.300	1.47771	1.46244	1.44545	1.42876
0.400	1.46163	1.44795	1.43196	1.41603
0.500	1.44658	1.43434	1.41925	1.40400
0.600	1.43250	1.42154	1.40728	1.39264
0.700	1.41934	1.40951	1.39600	1.38191
0.800	1.40705	1.39822	1.38539	1.37178
0.900	1.39557	1.38761	1.37539	1.36221
1.000	1.38486	1.37765	1.36597	1.35317
1.100	1.37485	1.36828	1.35709	1.34461
1.200	1.36550	1.35948	1.34870	1.33652
1.300	1.35676	1.35118	1.34078	1.32895
1.400	1.34856	1.34335	1.33327	1.32157
1.500	1.34087	1.33594	1.32615	1.31463
1.600	1.33363	1.32892	1.31936	1.30802
1.700	1.32677	1.32223	1.31286	1.30169
1.800	1.32026	1.31583	1.30663	1.29561
1.900	1.31405	1.30969	1.30061	1.28974
2.000	1.30806	1.30374	1.29477	1.28404
2.100	1.30227	1.29796	1.28907	1.27850
2.200	1.29660	1.29229	1.28347	1.27306
2.300	1.29102	1.28670	1.27793	1.26769
2.400	1.28546	1.28113	1.27240	1.26236
2.500	1.27988	1.27555	1.26685	1.25704
2.600	1.27422	1.26991	1.26124	1.25168
2.700	1.26844	1.26417	1.25552	1.24626
2.800	1.26247	1.25828	1.24967	1.24074
2.900	1.25626	—	—	1.23509
3.000	1.24977	—	—	—

Tabelle 12 (Fortsetzung)

	263.2 K	253.2 K	243.2 K	233.2 K
p/kbar	V-spez/(ccm/g)	V-spez/(ccm/g)	V-spez/(ccm/g)	V-spez/(ccm/g)
0.000	1.45310	1.43774	1.41158	1.38975
0.100	1.43981	1.42476	1.39971	1.37957
0.200	1.42712	1.41245	1.38838	1.36978
0.300	1.41500	1.40078	1.37758	1.36038
0.400	1.40343	1.38972	1.36728	1.35134
0.500	1.39240	1.37923	1.35746	1.34265
0.600	1.38197	1.36930	1.34810	1.33430
0.700	1.37182	1.35939	1.33917	1.32627
0.800	1.36224	1.35094	1.33066	1.31855
0.900	1.35310	1.34250	1.32254	1.31113
1.000	1.34438	1.33447	1.31479	1.30398
1.100	1.33606	1.32684	1.30738	1.29710
1.200	1.32810	1.31959	1.30030	1.29046
1.300	1.32050	1.31267	1.29352	1.28407
1.400	1.31323	1.30607	1.28702	1.27790
1.500	1.30627	1.29976	1.28078	1.27193
1.600	1.29959	1.29369	1.27478	1.26616
1.700	1.29317	1.28786	1.26899	1.26056
1.800	1.28699	1.28221	1.26339	1.25513
1.900	1.28103	1.27673	1.25796	1.24985
2.000	1.27527	1.27139	1.25268	1.24471
2.100	1.26968	1.26615	1.24752	1.23968
2.200	1.26424	1.26099	1.24246	1.23477
2.300	1.25893	1.25588	1.23749	1.22994
2.400	1.25372	1.25079	1.23257	1.22519
2.500	1.24860	1.24567	1.22770	1.22051
2.600	1.24355	1.24052	1.22283	1.21587
2.700	1.23853	1.23530	1.21796	1.21127
2.800	1.23353	1.22998	1.21306	1.20669
2.900	1.22852	1.22453	1.20810	—
3.000	1.22349	—	—	—

Tabelle 12 (Fortsetzung)

	223.2K	213.2 K	203.2 K
p/kbar	V-spez/(ccm/g)	V-spez/(ccm/g)	V-spez/(ccm/g)
0.000	1.36126	1.36235	1.33873
0.100	1.34996	1.35299	1.32990
0.200	1.33926	1.34403	1.32139
0.300	1.32913	1.33543	1.31317
0.400	1.31954	1.32719	1.30524
0.500	1.31048	1.31928	1.29759
0.600	1.30190	1.31170	1.29020
0.700	1.29379	1.30443	1.28307
0.800	1.28611	1.29745	1.27618
0.900	1.27884	1.29074	1.26953
1.000	1.27195	1.28430	1.26311
1.100	1.26542	1.27810	1.25689
1.200	1.25921	1.27214	1.25088
1.300	1.25331	1.26639	1.24506
1.400	1.24768	1.26083	1.23942
1.500	1.24229	1.25547	1.23395
1.600	1.23713	1.25027	1.22864
1.700	1.23215	1.24522	1.22348
1.800	1.22734	1.24032	1.21846
1.900	1.22267	1.23553	1.21357
2.000	1.21811	1.23086	1.20879
2.100	1.21364	1.22627	1.20412
2.200	1.20922	1.22176	1.19955
2.300	1.20483	1.21731	1.19506
2.400	1.20044	1.21291	1.19064
2.500	1.19603	1.20853	1.18629
2.600	1.19157	1.20417	1.18199
2.700	1.18703	1.19981	1.17773
2.800	1.18238	1.19544	1.17351
2.900	1.17760	1.19103	1.16930
3.000	1.17266	1.18657	

Tabelle 12 (Fortsetzung)

193.2 K

183.2 K

173.2 K

p/kbar v-spez/(ccm/g)

p/kbar v-spez/(ccm/g)

p/kbar v-spez/(ccm/g)

0.000	1.32413
0.100	1.31469
0.200	1.30576
0.300	1.29732
0.400	1.28933
0.500	1.28177
0.600	1.27460
0.700	1.26779
0.800	1.26132
0.900	1.25515
1.000	1.24925
1.100	1.24359
1.200	1.23815
1.300	1.23288
1.400	1.22777
1.500	1.22277
1.600	1.21787
1.700	1.21303
1.800	1.20821
1.900	1.20340

0.000	1.31203
0.100	1.30403
0.200	1.29633
0.300	1.28891
0.400	1.28175
0.500	1.27485
0.600	1.26820
0.700	1.26178
0.800	1.25557
0.900	1.24957
1.000	1.24376
1.100	1.23814
1.200	1.23268
1.300	1.22737
1.400	1.22221
1.500	1.21718

0.000	1.27392
0.100	1.27501
0.200	1.27064
0.300	1.26529
0.400	1.26022
0.500	1.25550
0.600	1.25000
0.700	1.24439
0.800	1.23873
0.900	1.23310
1.000	1.22756
1.100	1.22219

feste Phase s₁

feste Phase s₁

feste Phase s₁

2.100	1.18333
2.200	1.17821
2.300	1.17342
2.400	1.16894
2.500	1.16474
2.600	1.16080
2.700	1.15709
2.800	1.15359
2.900	1.15027
3.000	1.14711

1.700	1.19512
1.800	1.19074
1.900	1.18630
2.000	1.18184
2.100	1.17741
2.200	1.17308
2.300	1.16888
2.400	1.16487
2.500	1.16111
2.600	1.15763
2.700	1.15450
2.800	1.15177
2.900	1.14948

1.300	1.20042
1.400	1.19581
1.500	1.19122
1.600	1.18668
1.700	1.18218
1.800	1.17774
1.900	1.17337
2.000	1.16909
2.100	1.16489
2.200	1.16080
2.300	1.15682
2.400	1.15296
2.500	1.14924
2.600	1.14566
2.700	1.14223
2.800	1.13897
2.900	1.13589
3.000	1.13299

Tabelle 13 Isotherm und isobar geglättete Dichtedaten sowie zugehörige Kompressibilitäten von 2,3-Dimethylbutan

303.2 K-Isotherme, flüssige Phase

p/MPa	ν -spez./(ccm/g)	$\kappa \cdot 10^4/\text{MPa}^{-1}$
0	1.529	12.26
10	1.511	11.67
20	1.494	11.09
30	1.477	10.53
40	1.462	9.983
50	1.448	9.452
60	1.435	8.940
70	1.423	8.448
80	1.411	7.979
90	1.400	7.533
100	1.390	7.113
110	1.380	6.720
120	1.371	6.355
130	1.363	6.020
140	1.355	5.715
150	1.347	5.442
160	1.340	5.202
170	1.333	4.995
180	1.327	4.823
190	1.321	4.686
200	1.314	4.585
210	1.308	4.521
220	1.303	4.494
230	1.297	4.505
240	1.291	4.556
250	1.285	4.646
260	1.279	4.776
270	1.273	4.947
280	1.266	5.160
290	1.260	5.417
300	1.253	5.717

Tabelle 13 (Fortsetzung)

293.2 K-Isotherme, flüssige Phase

p/MPa	V-spez./ cm^3/g	$\kappa \cdot 10^4/\text{MPa}^{-1}$
0	1.510	11.69
10	1.493	11.15
20	1.476	10.62
30	1.461	10.10
40	1.447	9.592
50	1.433	9.102
60	1.421	8.628
70	1.409	8.173
80	1.398	7.738
90	1.387	7.325
100	1.377	6.933
110	1.368	6.566
120	1.359	6.223
130	1.351	5.907
140	1.343	5.618
150	1.336	5.356
160	1.329	5.124
170	1.322	4.921
180	1.316	4.749
190	1.310	4.608
200	1.304	4.498
210	1.298	4.422
220	1.292	4.378
230	1.287	4.368
240	1.281	4.392
250	1.276	4.452
260	1.270	4.546
270	1.264	4.677
280	1.258	4.845

Tabelle 13 (Fortsetzung)

283.2 K-Isotherme, flüssige Phase

p/MPa	V-spez./(ccm/g)	$\alpha \cdot 10^4/\text{MPa}^{-1}$
0	1.491	11.17
10	1.475	10.67
20	1.459	10.17
30	1.445	9.685
40	1.431	9.213
50	1.418	8.755
60	1.406	8.314
70	1.395	7.889
80	1.384	7.482
90	1.374	7.096
100	1.365	6.730
110	1.356	6.386
120	1.348	6.065
130	1.340	5.767
140	1.332	5.495
150	1.325	5.248
160	1.318	5.028
170	1.312	4.835
180	1.305	4.669
190	1.299	4.532
200	1.294	4.425
210	1.288	4.346
220	1.282	4.299
230	1.277	4.281
240	1.272	4.296
250	1.266	4.342
260	1.260	4.420
270	1.255	4.531
280	1.249	4.676

Tabelle 13 (Fortsetzung)

273.2 K-Isotherme, flüssige Phase

p/MPa	V-spez./(ccm/g)	$\alpha \cdot 10^4/\text{MPa}^{-1}$
0	1.472	10.65
10	1.457	10.18
20	1.442	9.714
30	1.428	9.263
40	1.416	8.824
50	1.403	8.398
60	1.392	7.987
70	1.381	7.593
80	1.371	7.215
90	1.361	6.855
100	1.352	6.515
110	1.344	6.195
120	1.336	5.896
130	1.328	5.619
140	1.321	5.364
150	1.314	5.134
160	1.307	4.927
170	1.301	4.745
180	1.295	4.589
190	1.289	4.458
200	1.283	4.355
210	1.278	4.278
220	1.272	4.229
230	1.267	4.208
240	1.262	4.215
250	1.256	4.252
260	1.251	4.318
270	1.246	4.414
280	1.240	4.541
290	1.234	4.699

Tabelle 13 (Fortsetzung)

263.2 K-Isotherme, flüssige Phase

p/MPa	V-spez./ cm^3/g	$\alpha \cdot 10^4/\text{MPa}^{-1}$
0	1.453	10.16
10	1.439	9.714
20	1.425	9.279
30	1.412	8.855
40	1.400	8.443
50	1.388	8.044
60	1.378	7.660
70	1.367	7.291
80	1.358	6.939
90	1.348	6.603
100	1.340	6.286
110	1.332	5.989
120	1.324	5.711
130	1.316	5.453
140	1.309	5.218
150	1.303	5.004
160	1.296	4.813
170	1.290	4.645
180	1.284	4.501
190	1.279	4.382
200	1.273	4.287
210	1.268	4.218
220	1.263	4.175
230	1.257	4.158
240	1.252	4.167
250	1.247	4.204
260	1.242	4.268
270	1.236	4.360
280	1.231	4.481
290	1.225	4.632
300	1.219	4.811

Tabelle 13 (Fortsetzung)

253.2 K-Isotherme, flüssige Phase

p/MPa	V-spez./ccm/g)	$\kappa \cdot 10^4/\text{MPa}^{-1}$
0	1.434	9.554
10	1.420	9.157
20	1.408	8.769
30	1.396	8.391
40	1.384	8.022
50	1.374	7.666
60	1.363	7.321
70	1.354	6.990
80	1.344	6.672
90	1.336	6.370
100	1.327	6.083
110	1.319	5.812
120	1.312	5.558
130	1.305	5.321
140	1.298	5.103
150	1.292	4.903
160	1.285	4.723
170	1.279	4.562
180	1.274	4.422
190	1.268	4.302
200	1.263	4.203
210	1.258	4.125
220	1.252	4.070
230	1.247	4.036
240	1.242	4.025
250	1.237	4.038
260	1.232	4.073
270	1.227	4.132
280	1.222	4.215
290	1.217	4.323

Tabelle 13 (Fortsetzung)

243.2 K-Isotherme, flüssige Phase

p/MPa	V-spez./(ccm/g)	$\alpha \cdot 10^4/\text{MPa}^{-1}$
0	1.415	8.99
10	1.402	8.633
20	1.391	8.283
30	1.379	7.942
40	1.369	7.610
50	1.359	7.289
60	1.349	6.978
70	1.340	6.679
80	1.331	6.393
90	1.323	6.119
100	1.315	5.859
110	1.307	5.613
120	1.300	5.382
130	1.293	5.167
140	1.287	4.967
150	1.281	4.783
160	1.275	4.616
170	1.269	4.467
180	1.263	4.334
190	1.258	4.220
200	1.253	4.124
210	1.247	4.047
220	1.242	3.989
230	1.238	3.950
240	1.233	3.930
250	1.228	3.931
260	1.223	3.952
270	1.218	3.993
280	1.213	4.055
290	1.208	4.139

Tabelle 13 (Fortsetzung)

233.2 K-Isotherme, flüssige Phase

p/MPa	V-spez./ccm/g	$\kappa \cdot 10^4/\text{MPa}^{-1}$
0	1.396	8.386
10	1.384	8.074
20	1.374	7.769
30	1.363	7.471
40	1.353	7.182
50	1.344	6.901
60	1.335	6.628
70	1.326	6.366
80	1.318	6.113
90	1.310	5.871
100	1.302	5.641
110	1.295	5.422
120	1.288	5.215
130	1.282	5.020
140	1.275	4.838
150	1.269	4.670
160	1.264	4.515
170	1.258	4.374
180	1.253	4.247
190	1.247	4.135
200	1.242	4.038
210	1.237	3.956
220	1.232	3.890
230	1.228	3.839
240	1.223	3.804
250	1.218	3.786
260	1.214	3.784
270	1.209	3.799
280	1.205	3.830

Tabelle 13 (Fortsetzung)

223.2 K-Isotherme, flüssige Phase

p/MPa	V-spez./ccm/g)	$\alpha \cdot 10^4/\text{MPa}^{-1}$
0	1.377	7.832
10	1.367	7.555
20	1.356	7.284
30	1.347	7.019
40	1.338	6.762
50	1.329	6.513
60	1.320	6.271
70	1.312	6.039
80	1.304	5.815
90	1.297	5.601
100	1.290	5.396
110	1.283	5.202
120	1.276	5.019
130	1.270	4.846
140	1.264	4.685
150	1.258	4.535
160	1.253	4.397
170	1.247	4.271
180	1.242	4.158
190	1.237	4.058
200	1.232	3.970
210	1.227	3.896
220	1.222	3.835
230	1.218	3.788
240	1.213	3.755
250	1.209	3.736
260	1.204	3.731
270	1.200	3.741
280	1.195	3.766
290	1.191	3.805
300	1.186	3.860

Tabelle 13 (Fortsetzung)

213.2 K-Isotherme, flüssige Phase

p/MPa	V-spez./ccm/g)	$\alpha \cdot 10^4/\text{MPa}^{-1}$
0	1.358	7.214
10	1.348	6.982
20	1.339	6.756
30	1.330	6.534
40	1.322	6.318
50	1.314	6.108
60	1.306	5.905
70	1.298	5.708
80	1.291	5.518
90	1.284	5.336
100	1.277	5.161
110	1.271	4.994
120	1.265	4.835
130	1.259	4.685
140	1.253	4.543
150	1.247	4.410
160	1.242	4.286
170	1.237	4.172
180	1.231	4.067
190	1.227	3.972
200	1.222	3.887
210	1.217	3.812
220	1.212	3.748
230	1.208	3.694
240	1.204	3.650
250	1.199	3.618
260	1.195	3.597
270	1.191	3.586
280	1.186	3.587
290	1.182	3.600
300	1.178	3.624

Tabelle 13 (Fortsetzung)

203.2 K-Isotherme, flüssige Phase

p/MPa	V-spez./(ccm/g)	$\alpha \cdot 10^4/\text{MPa}^{-1}$
0	1.339	6.564
10	1.330	6.383
20	1.322	6.205
30	1.314	6.031
40	1.306	5.860
50	1.299	5.693
60	1.292	5.531
70	1.284	5.373
80	1.278	5.220
90	1.271	5.071
100	1.265	4.927
110	1.259	4.789
120	1.253	4.655
130	1.247	4.528
140	1.241	4.406
150	1.236	4.290
160	1.231	4.179
170	1.226	4.075
180	1.221	3.978
190	1.216	3.886
200	1.211	3.802
210	1.207	3.724
220	1.202	3.653
230	1.198	3.588
240	1.194	3.531
250	1.190	3.481
260	1.186	3.439
270	1.181	3.403
280	1.177	3.376
290	1.174	3.356

Tabelle 13 (Fortsetzung)

193.2 K-Isotherme, flüssige Phase

p/MPa	V -spez./ccm/g	$\alpha \cdot 10^4/\text{MPa}^{-1}$
0	1.320	5.987
10	1.312	5.829
20	1.305	5.676
30	1.298	5.529
40	1.291	5.386
50	1.284	5.249
60	1.277	5.118
70	1.271	4.993
80	1.264	4.873
90	1.258	4.760
100	1.252	4.654
110	1.247	4.554
120	1.241	4.460
130	1.236	4.374
140	1.230	4.295
150	1.225	4.223
160	1.220	4.158
170	1.215	4.101
180	1.210	4.051
190	1.205	4.010

193.2 K-Isotherme (Bereich der s_1 -Phase)

210	1.184	4.317
220	1.179	4.100
230	1.175	3.879
240	1.170	3.656
250	1.166	3.430
260	1.162	3.202
270	1.159	2.972
280	1.155	2.739
290	1.152	2.505

Tabelle 13 (Fortsetzung)

183.2 K-Isotherme, flüssige Phase

p/MPa	V-spez./(cm^3/g)	$\alpha \cdot 10^4/\text{MPa}^{-1}$
0	1.301	5.229
10	1.294	5.155
20	1.288	5.080
30	1.281	5.002
40	1.275	4.922
50	1.269	4.840
60	1.263	4.755
70	1.257	4.668
80	1.251	4.578
90	1.245	4.486
100	1.240	4.392
110	1.234	4.295
120	1.229	4.196
130	1.224	4.095
140	1.219	3.991
150	1.214	3.884

183.2 K-Isotherme (Bereich der s_1 -Phase)

210	1.175	3.967
220	1.171	3.790
230	1.166	3.610
240	1.162	3.429
250	1.158	3.246
260	1.155	3.061
270	1.151	2.874
280	1.148	2.686
290	1.145	2.496

Tabelle 13 (Fortsetzung)

173.2 K-Isotherme, flüssige Phase

p/MPa	V-spez./ cm^3/g	$\kappa \cdot 10^4/\text{MPa}^{-1}$
0	1.282	4.625
10	1.276	4.579
20	1.271	4.531
30	1.265	4.483
40	1.259	4.434
50	1.254	4.384
60	1.248	4.334
70	1.243	4.283
80	1.238	4.231
90	1.233	4.178
100	1.227	4.125
110	1.222	4.071

173.2 K-Isotherme (Bereich der s-Phase)

210	1.166	3.606
220	1.162	3.472
230	1.158	3.336
240	1.154	3.199
250	1.151	3.061
260	1.147	2.921
270	1.144	2.780
280	1.141	2.638
290	1.138	2.495

Verzeichnis der Abbildungen

Abb. Nr.	Titel	Seite
1	Vergleich von Phasenumwandlungsgrößen zweier Kohlenwasserstoffe mit ähnlicher Molekularmasse	4
2	Schematischer Gesamtaufbau der DTA-Anlage	9
3	DTA-Autoklav	11
4	Schmelzdruckkurven von Argon und Stickstoff	15
5	DTA-Meßzelle	18
6	Gießform für die Meßzelle mit Heizung	18
7	DTA-Temperiermantel in der Draufsicht	19
8	Temperaturkalibrierung	29
9	Prüfung von undeutertem und perdeutertem Cyclohexan auf Reinheit	31
10	Prüfung von C_6D_{12} auf Verunreinigung durch C_6H_{12}	33
11	Thermogramme von C_6D_{12} bei 0.1 MPa	37
12	Aufheizthermogramme von C_6D_{12} bei verschiedenen Drücken	41
13	Aufheiz- und Abkühlthermogramm von C_6D_{12} unter Druck	42

14	Phasendiagramme von C_6H_{12} und C_6D_{12}	43
15	Peakflächen- bzw. Umwandlungsen- thalpieverhältnisse von C_6D_{12} als Funktion des Druckes	46
16	Phasendiagramm von C_6D_{12} im Vergleich zu Phasendiagrammen ver- schiedener Mischungen C_6D_{12}/C_6H_{12}	52
17	Abkühl- und Aufheizthermogramm einer C_6D_{12}/C_6H_{12} -Mischung mit einem Volumenbruch von $X = 0.75$ an C_6D_{12} bei ca. 191 MPa	55
18	Abkühl- und Aufheizthermogramm einer C_6D_{12}/C_6H_{12} -Mischung mit einem Volumenbruch von $X = 0.33$ an C_6D_{12} bei ca. 183 MPa	55
19	Abkühl- und Aufheizthermogramm einer C_6D_{12}/C_6H_{12} -Mischung mit einem Volumenbruch von $X = 0.17$ an C_6D_{12} bei ca. 136 MPa	56
20	Abkühlthermogramm einer C_6D_{12}/C_6H_{12} - Mischung mit einem Volumenbruch von $X = 0.17$ bei ca. 93 MPa	56
21	Tripelpunktsdrücke von C_6D_{12}/C_6H_{12} - Mischungen als Funktion der Zusammensetzung	59
22	Blockdiagramm der p-V-T-Gesamt- apparatur	62
23	Autoklav und Bridgmanstempel der p-V-T-Apparatur	65

24	p-V-T-Meßzelle	68
25	Temperiermantel der p-V-T-Apparatur	72
26	Stickstoff-Fördersystem der p-V-T-Apparatur	73
27	Dichtungsgießform	76
28	Bestimmung des Differenzdrucks Δp	80
29	Spulenkalisierung bei 293.2 K	83
30	Überprüfung der Spulenkalisierung auf Temperaturabhängigkeit	84
31	p-V-T-Referenzzelle	89
32	Auftragungen zur isothermen Kalibrierung	93
33	Steigungen der Kalibrierisothermen bei verschiedenen Scheibenstellungen	94
34	Kalibrierisobare	97
35	Steigungen der Kalibrierisobaren bei verschiedenen Scheibenstellungen	98
36	Untersuchung der p-V-T-Apparatur auf druckbedingte Hysteresen	100
37	Untersuchung der p-V-T-Apparatur auf temperaturbedingte Hysteresen	101

38	Ausschnitt aus einer Schreiber- aufzeichnung	109
39	Auftragung Schreiberstellung gegen Meßdruck zur Bestimmung des Volumensprunges und des Umwandlungs- drucks für das Schmelzen von 2,3-Dimethylbutan	118
40	Isotherm und isobar geglättete Iso- thermen von 2,3-Dimethylbutan	120

Verzeichnis der Tabellen

Tabelle Nr.	Titel	Seite
1	Ergebnisse der DTA-Kalibrierungen	28
2	Ergebnisse der Enthalpiemessungen von C_6D_{12} bei 0.1 MPa	38
3	Phasenumwandlungstemperaturen von C_6D_{12} als Funktion des Drucks	44
4	Peakflächenverhältnisse von C_6D_{12} unter Druck	47
5	Thermodynamische Eigenschaften von C_6D_{12} und C_6H_{12}	49
6	Phasenumwandlungstemperaturen von C_6D_{12}/C_6H_{12} -Mischungen als Funktion des Drucks	131
7	Tripelpunktsdrücke und -temperaturen von C_6D_{12} , C_6H_{12} sowie von C_6D_{12}/C_6H_{12} -Mischungen	137
8	Ergebnis der Spulenkalibrierungen	85
9	Steigungen der Kalibrierisobaren	96
10	Ergebnisse der isobaren Kalibrierungen mit Hexan	105
11	Ergebnisse der isothermen Kalibrierungen mit Hexan	107
12	Isotherm geglättete Dichtedaten von 2,3-Dimethylbutan	138

13	Isotherm und isobär geglättete Dichtedaten sowie isotherme Kompressibilitäten von 2,3-Dimethylbutan	142
14	Schmelztemperaturen und -drücke sowie zugehörige Volumensprünge für 2,3-Dimethylbutan	121
15	Parameter der Tait-Gleichung für den flüssigen Bereich von 2,3-Dimethylbutan	123

Literaturverzeichnis

- [1] A. Fratiello, D.G. Douglas, J. Chem. Physics, 41, 974 (1964)
- [2] J. Timmermans, Bull. Soc. Chim. Belges, 44, 17 (1935)
- [3] A. Michils, Bull. Soc. Chim. Belges, 57, 575 (1948)
- [4] J. Timmermans, J. Phys. Chem. Solids, 18, (1), 1 (1961)
- [5] L. A. K. Staveley, J. Phys. Chem. Solids, 18, (1) 46, (1961)
- [6] E. R. Andrew, J. Phys. Chem. Solids 18, (1), 9 (1961)
- [7] A. Würflinger, Habilitationsschrift, Ruhr-Universität Bochum 1981
- [8] A. Würflinger, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 86, 172 (1982)
- [9] R. Ledwig, Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum 1982
- [10] J. Wilmers, Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum 1982
- [11] N. Pingel, Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum 1983
- [12] U. Poser, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum 1987
- [13] U. Poser, L. Schulte, A. Würflinger, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 89, 1275 (1985)

- [14] M. Machnik, Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum 1987
- [15] R. Ledwig, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum 1986
- [16] A. Würflinger, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum 1972
- [17] R. Ledwig, A. Würflinger, J. Chem. Soc., Faraday, Trans. 2, 83, 655 (1987)
- [18] H.-J. Kreutzenbeck, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum 1982
- [19] R. Ledwig, A. Würflinger, Acustica 63, 65 (1987)
- [20] U. Poser, Diplomarbeit Ruhr-Universität Bochum 1983
- [21] L. Schulte, Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum 1984
- [22] R. Edelmann, Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum 1986
- [23] R. Edelmann, A. Würflinger, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 148, 249 (1987)
- [24] U. Bardelmeier, Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum 1987
- [25] R. Sandrock, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum 1982
- [26] U. Wenzel, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum 1986
- [27] Hemming Art-Ming Chew, Raymond Kay-Chow Chan, Canad. J. Chem. 51, 2141 (1973)

- [28] K.-D. Wisotzki, Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum 1980
- [29] K.-D. Wisotzki, A. Würflinger, J. Phys. Chem. Solids 43, (1), 13 (1982)
- [30] M. Riembauer, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum 1988
- [31] D. Schmid, Chemiker-Ztg. 99, 12 (1975)
- [32] B. Ewen, E. W. Fischer, W. Plesczek, G. Strobl J. Chem. Phys. 61, 5265 (1974)
- [33] L. Deffet, Bull. Soc. chim. Belgique 44, 70 (1935)
- [34] P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Arts Sci. 77, 129 (1949)
- [35] A. Würflinger, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 79, (12), 1195 (1975)
- [36] H. Arntz, G. M. Schneider, Faraday Disc. 69, 139 (1980)
- [37] R. H. Stokes, R. P. Tomlins, J. Chem. Thermodyn. 6, 379 (1974)
- [38] J. G. Aston, G. J. Szasz, H. L. Fink, J. Am. Chem. Soc. 65, 1135 (1943)
- [39] J. N. Sherwood: The Plastically Crystalline State John Wiley & Sons, Chichester, New York 1979
- [40] N. G. Parsonage, L. A. K. Staveley, "Disorder in Crystals", Clarendon Press, Oxford 1978
- [41] D. Schultze: Differentialthermoanalyse, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße

- [42] G. van der Plaats, *Thermochim. Acta* 72, 77 (1984)
- [43] Y. Saito, K. Saito, T. Atake, *Thermochim. Acta* 104, 275 (1986)
- [44] G. W. Smith, *Thermochim. Acta* 21, 431 (1977)
- [45] W. Spratte, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum 1978
- [46] H. D. Kleinhans, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum 1984
- [47] K. Takamizawa, *Thermochim. Acta* 25, 1 (1978)
- [48] C. Josefiak, Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum 1974
- [49] A. Bartelt, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum 1988
- [50] G. M. Broadhurst, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* A 66 (3), 241 (1962)
- [51] G. M. Barrow *J. Am. Chem. Soc.* 73, 1824 (1951)
- [52] Selected values of Chemical Thermodynamic Properties; Circular of the National Bureau of Standards, Washington (1953)
- [53] S. C. Mraw, D. F. Naas-O'Rourke, *J. Chem. Thermodyn.* 12, 691 (1980)
- [54] A. J. Kitaigorodsky: *Molecular Crystals and Molecules*, Academic Press, New York 1973
- [55] R. Landau, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum 1980

- [56] R. Landau, A. Würflinger, Rev. Sci. Instrum. 51, 533 (1980)
- [57] M. Briele, Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum 1981
- [58] P. W. Bridgman: The Physics of High Pressure, Bell & Sons, London 1931
- [59] F. I. Mopsik, J. Res. Nat. Bur. Stand. Sect. A 71, 287 (1967)
- [60] E. Kuss, DGMK Berichte, Forschungsbericht 4510: p-V-T-Daten bei hohen Drücken, Hannover 1976
- [61] API 44 Tables; Selected Values of Properties of Hydrocarbons and related Compounds, Volume II
- [62] P. G. Tait, Physics and Chemistry of the Voyage of H. M. S. Challenger, Vol. II Part IV, S. P. LXI (1886)
- [63] R. Ginell, J. Chem. Physics 34, 1240 (1961)
- [64] R. Ginell, J. Chem. Physics 35, 1135 (1961)
- [65] F. Hötte, Chem. Ing. Techn. 49 (18), (1974)
- [66] Encyclopedie de Gaz, L'Air liquide, Division Scientifique, Elsevier Scientific Publ. Company
- [67] P. Andersson, J. Phys. Chem. Solids 39, 65 (1978)
- [68] J. C. Gettling, G. C. Kennedy, J. Appl. Phys. 41, 4552 (1970)
- [69] D. S. Webster, M. J. R. Hoch, J. Physics Chem. Solids 32, 2663 (1971)
- [70] M. Dittmann, persönliche Mitteilung

Verzeichnis der Lieferfirmen

- [F1] Philips, Hamburg
- [F2] Messer Griesheim, Düsseldorf
- [F3] Nova-Werke Effretikon, Schweiz
- [F4] Heise, Bourdon Tube Co., Connecticut, USA
- [F5] Carl Roth KG D75 Karlsruhe 21
- [F6] Merck, Darmstadt
- [F7] Linseis Meßgeräte GmbH, Selb/Bayern
- [F8] Ega Chemie GmbH & Co. KG, Steinfurt
- [F9] Bückl Glasapparatefabrik, Flavil, Schweiz
- [F10] Fluka AG, CH 9470 Buchs
- [F11] Fluka GmbH, Ulm
- [F12] Hottinger Baldwin Meßtechnik, Darmstadt
- [F13] Dr. H. Knauer, Berlin West
- [F14] Lauda Meßgerätewerk, Lauda
- [F15] Grüner GmbH & Co. KG, Bochum
- [F16] Spindler & Hoyer, Göttingen
- [F17] Commodore Büromaschinen GmbH
Braunschweig

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. A. Würflinger für sein förderndes Interesse sowie für zahlreiche klärende Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. G. M. Schneider danke ich für sein förderndes Interesse und die Übernahme des Korreferats.

Herrn Privatdozent Dr. U. Deiters danke ich insbesondere für die Bereitstellung einiger Datenverarbeitungsprogramme.

Für die Hilfe bei der Lösung apparativer Probleme möchte ich den Mitarbeitern der Lehrstuhlwerkstatt, Herrn Rösener und Herrn Renzewitz sowie den Mitarbeitern der Zentralwerkstätten der Abteilung für Chemie meinen Dank aussprechen.

Ferner bedanke ich mich bei allen Institutsangehörigen, die am Zustandekommen dieser Arbeit beigetragen haben, insbesondere bei Herrn Dipl. Chem. J. Wilmers für die Überlassung eines Datenverarbeitungsprogramms.

Schließlich gilt mein Dank den Angehörigen des Lehrstuhls für Organische Chemie I für die mir gewährte Unterstützung.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Lothar Schulte
Geburtsdatum: 25.02.1954
Geburtsort: Dortmund
Eltern: Hubert Schulte
Ruth Schulte, geb. Rinsche
Familienstand: ledig

Schulischer und beruflicher Werdegang

Schulen:

1960-1961 Volksschule Salzkotten
1961-1964 Kath. Schule Recklinghausen
1964-1966 Schule in Oer-Erkenschwick
1966-1971 Christoph-Stöver-Realschule
in Oer-Erkenschwick
1971-1974 Freiherr-vom-Stein-Gymnasium
in Recklinghausen
Juni 1974 Abitur

Studium: WS 1974/75 und SS 1975 Elektrotechnikstudium an
der Ruhr-Universität Bochum
WS 1975/76 - SS 1984 Chemiestudium an der Ruhr-
Universität Bochum

Studienabschluß: Chemie Diplom August 1984

Beginn der Doktorarbeit: März 1985

Arbeitsverhältnis: September 1984 - August 1988

Wissenschaftliche Hilfskraft am Lehrstuhl
für Physikalische Chemie II der Ruhr-
Universität Bochum

